Über den Abbau der Laccainsäure.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

einer hohen philosophischen Fakultät (II. Sektion)

der Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

eingereicht am 13. Februar 1912

von

Stephan Goldschmidt

aus Nürnberg.

MÜNCHEN

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.

1912.

Über den Abbau der Laccainsäure.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

einer hohen philosophischen Fakultät (II. Sektion)

der Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

eingereicht am 13. Februar 1912

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

von

Stephan Goldschmidt
aus Nürnberg.

MÜNCHEN
Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.
1912.

Meinen lieben Eltern!

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. Otto Dimroth, auf dessen Veranlassung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, sowie Sr. Exzellenz Herrn Geheimrat Professor Dr. Adolf Ritter von Baeyer für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Inhaltsverzeichnis.

		Seite
A.	Einleitung	9
B.	Theoretischer Teil	12
C.	Experimenteller Teil	21
I.	Darstellung der Laccainsäure und ihre Derivate	21
	Reduktionsprodukt der Laccainsäure	26
II.	Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd	28
	Calainsäure und ihre Derivate	29
	Oxydation der Laccainsäure mit Luft	33
III.	Bromierung der Calainsäure	34
	Bromsäure I	36
	Bromsäure II	36
IV.	Bromierung der Calainsäure in verdünnter Essigsäure	38
V.	Abbau der Bromsäure I	39
	Tetrabrom-oxy-diketohydrindencarbonsäure	39
	Dibromphenoltricarbonsäure	40
VI.	Abbau der Bromsäure II	43
	Kohlenoxydabspaltung	43
	Erhitzen des CO-Abspaltungsproduktes mit HBr im Rohr	44
	Bromierung der Bromsäure II in Methylalkohol	46
VII.	Anhang: Nicht abgeschlossene Versuche	48
	Kurze Zusammenfassung der Resultate	50

Digitized by the Internet Archive
in 2026

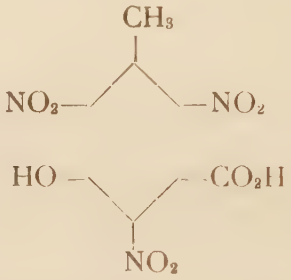
https://archive.org/details/IA41545821_0004

Einleitung.

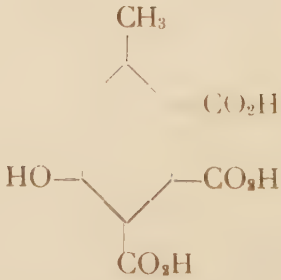
Von den Methoden, die dem Chemiker zur Verfügung stehen, um eine rasche Charakterisierung organischer Farbstoffe auszuführen, ist eine der wichtigsten die Untersuchung der Farbstoffe mit dem Spektroskop. Von ausschlaggebender Bedeutung kann diese Untersuchungsmethode dann werden, wenn es sich bei der Konstitutionsermittlung eines Naturfarbstoffes darum handelt, ob derselbe einer Gruppe von etwa schon untersuchten Farbstoffen zuzuzählen ist, wenn im übrigen schon Vorkommen und Bildung für die Zugehörigkeit zu einer solchen Gruppe sprechen. Auch bei der vorliegenden Arbeit, bei der Untersuchung der Laccainsäure[1]), des Stocklackfarbstoffs, war der Vergleich des spektroskopischen Verhaltens mit dem der Carminsäure[2]) und Kermessäure[3]) bestimmend, die Laccainsäure in engste Verwandtschaft zu setzen mit diesen beiden Farbstoffen. Diese Tatsache, die übrigens auch durch die Analogie des Vorkommens gestützt wird — die drei Farbstoffe sind Produkte verwandter Schildläuse — ergibt sich ohne weiteres bei einer Zusammenstellung der drei Absorptionsspektren, wie dies im experimentellen Teil geschehen ist. Sowohl die Absorptionsspektren in konzentrierter Schwefelsäure, wie auch in Schwefelsäure + Borsäure und in Ätzalkali unterscheiden sich bei den drei Farbstoffen nur durch geringe Verschiebung der Absorptionsbanden, wie auch die Lösungen selbst nicht sehr verschieden in ihren Farben sind. Schon R. E. Schmidt[1]) hat bei der ersten Untersuchung der Laccain-

1) Ber. 20, 1285.
2) Carminsäure, der Farbstoff der coccus cacti.
3) Kermessäure, der Farbstoff der coccus ilicis. (Dimroth, Ber. 43, 1387.)

säure diese auffallende Analogie in Spektrum und Verhalten mit dem der Carminsäure betont. Aber während bei der Carminsäure und Kermessäure diese Analogie auch in der chemischen Untersuchung ihre Bestätigung gefunden hat, war es R. E. Schmidt bei der ersten und bis zur vorliegenden Arbeit einzigen Untersuchung über den Stocklackfarbstoff nicht gelungen irgendwelche den Spaltstücken der Carminsäure gleiche oder auch nur analoge aufzufinden. Dagegen führt der Abbau der Carminsäure wie der Kermessäure zu gleichen Spaltstücken; aus beiden Farbstoffen entsteht mit rauchender Salpetersäure die Nitrococcussäure[4])



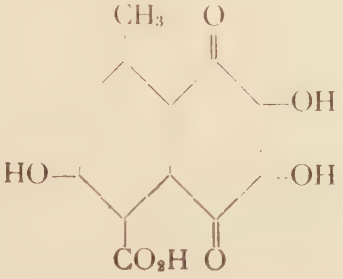
durch Oxydation der beiden Farbstoffe erhält man die Cochenillesäure[5])



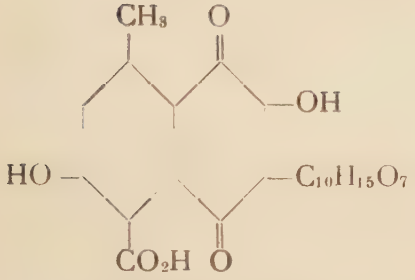
Bei der Carminsäure ist es Dimroth[6]) durch vorsichtige Oxydation mit Kaliumpermanganat gelungen das Carminazarin zu iso-

4) Warren de la Rue, Ann. Chem, Pharm. 64, 1.
5) Liebermann und Vofswinkel, Ber. 30, 688; Dimroth, Ber. 43, 1887.
6) Dimroth, Ber. 42, 1611.

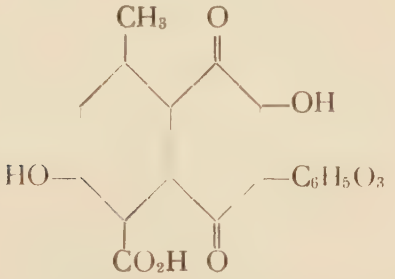
lieren, dem die Konstitution I zukommt. Schliefst man sich der Dimrothschen Auffassung an, dafs man bei Kermessäure einen der Carminsäure ähnlichen Bau[7]) anzunehmen habe, so kann man als vorläufige Formeln für die beiden Farbstoffe folgende (II und III) akzeptieren, da sie ihre Analogie sehr gut illustrieren.



I. Carminazarin



II. Carminsäure $C_{22}H_{22}O_{13}$



III. Kermessäure $C_{18}H_{12}O_9$

In der vorliegenden Arbeit ist es nun auch bei der Laccainsäure gelungen, durch Isolierung eines Naphtochinonderivates die Zugehörigkeit der Laccainsäure zur Carminsäuregruppe auf chemischem Wege darzutun.

7) Das dem Carminazarin entsprechende Spaltstück war unter den energischeren Oxydationsbedingungen bei der Kermessäure noch nicht faßbar.

Theoretischer Teil.

Die Laccainsäure, der Farbstoff des roten Stocklacks, wurde von R. E. Schmidt zuerst in reinem Zustande dargestellt.[8]) Der Stocklack ist der durch den Stich der Lackschildlaus (coccus lacca) ausgeschwitzte Saft gewisser Pflanzenarten, auf denen diese Tiere leben. Er besteht zu etwa 75% aus Harzen, 6% aus Wachs, 1,5% Farbstoff, sonst aus Verunreinigungen,[9]) er bildet das Ausgangsmaterial für den technisch aufserordentlich wichtigen Schellack, der zu Lacken und Firnissen Verwendung findet. Vor der Entwicklung der Fabrikation der künstlichen Farbstoffe spielte der Lac-Dye, der nach den Untersuchungen Schmidts als Kalktonerdelack der Laccainsäure aufzufassen ist, eine nicht unbedeutende Rolle in der Wollfärberei als Ersatz für Cochenille; heute jedoch ist er ganz bedeutungslos geworden, so dafs er kaum noch im Handel zu haben ist. Zur Darstellung des reinen Farbstoffes ging Schmidt vom Lac-Dye aus; jedoch ist die Darstellung so mühevoll und unsicher — infolge der schlechten Kristallisationsfähigkeit nicht ganz reiner Laccainsäure —, dafs bei einer erneuten Inangriffnahme des Gebietes die Hauptaufgabe zunächst darin bestand eine einfache und wenn möglich ergiebigere Darstellungsmethode zu suchen, die gestattete auch den gröfsten, notwendigen Materialbedarf zu decken. Hiezu war es ganz selbstverständlich, dafs man als Ausgangsmaterial

8) Siehe a. a. Orte.

9) Farner, Arch. f. Pharm. 237, 35; Unverdorben, Pogg. Ann. d. Ch. u. Ph. XIV. 116—130.

für die Darstellung nicht den durch anorganische Bestandteile stark verunreinigten Lac-Dye, sondern den Stocklack wählte, der aber anderseits wieder den Nachteil eines bedeutend geringeren Farbstoffgehaltes bot. Es gelang nach einer Reihe eingehender Versuche eine so einfache Methode auszuarbeiten, dafs es möglich ist selbst die gröfsten Portionen — nur die Grofse der Gefäfse legt Beschränkungen auf — in einer Darstellung zu verarbeiten (ich ging immer von 25—30 kg Stocklack aus). Weniger befriedigend ist dagegen der Gehalt des Stocklacks an Farbstoff,[10]) der in verschiedenen Droguen wechselte, mit 1,5% Rohfarbstoff sein Maximum erreichte, meistens aber nur um 1% betrug und einmal sogar noch unter diesen Wert herunterging. Da auch die Reinigung des erhaltenen Rohfarbstoffs nichts an Einfachheit zu wünschen übrig läfst, so war es möglich jeden Materialbedarf zu decken, wie er sich bei den Abbauarbeiten ergab.

Die Resultate, die Schmidt erhalten hat, beschränken sich, abgesehen von der Analyse des Farbstoffs, auf den Abbau der Laccainsäure durch schmelzendes Alkali. Und zwar erhielt er hiebei in der Hauptsache zwei Substanzen, deren eine mit Eisenchlorid Rotfärbung gibt und der zufolge der Elementaranalyse wahrscheinlich die Formel $C_{10}H_8O_5$ zukommt. Die zweite gibt keine Eisenchloridreaktion, ihr kommt wahrscheinlich die Zusammensetzung $C_8H_8O_3$ zu. Ziemlich sicher ist, dafs die beiden Körper Phenolcarbonsäuren sind, jedoch war es unmöglich eine eingehendere Charakterisierung vorzunehmen, da Schmidt zu wenig Material zur Verfügung hatte. Infolgedessen sind die beiden Körper für die weiteren Arbeiten vorläufig ziemlich belanglos, da man sie höchstens zu einem Vergleich mit schon bekannten Körpern herbeiziehen könnte. Als wesentlichen Faktor konnte Schmidt nur feststellen, dafs das bei der Kalischmelze der Carminsäure erhaltene Coccinin[11]) bei der Laccainsäure nicht entstehe. Da er nun die sowohl aus Carminsäure wie aus Kermessäure erhaltene Nitrococcussäure ebenfalls nicht erhielt, sondern unter

10) Wenn Farner (Arch. f. Pharm. 237, 35) behauptet, der Farbstoffgehalt des Stocklacks betrage 6—7%, so ist diese Zahl nach meinen Erfahrungen viel zu hoch gegriffen, besonders da Farner mit dem Farbstoff sämtliche Verunreinigungen ausfällt und diese, ohne sie vom reinen Farbstoff zu trennen, beim Farbstoffgehalt mitberechnet. Der von mir verarbeitete Stocklack war von der Firma Roeper in Hamburg bezogen mit einem Farbstoffgehalt von 1—1,5%.

11) Hlasiwetz und Grabowsky, Ann. Chem. Pharm. 141, 329.

gleichen Bedingungen nur Pikrinsäure, so war das Eine nach den Arbeiten Schmidts als feststehend zu betrachten, dafs die Laccainsäure schon in dem die Cochenillesäure liefernden Teil der Carminsäure mit dieser nicht identisch sei; die Laccainsäure steht also wohl der Carminsäure etwas ferner als die Kermessäure, welche, wie oben schon erwähnt, sowohl Cochenillesäure als Nitrococcussäure als Spaltstücke liefert.

Die von Schmidt aufgestellte Molekularformel für die Laccainsäure $C_{16}H_{12}O_8$ läfst sich nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit nicht mehr aufrecht erhalten. Als die wahrscheinlichste kommt die Formel $C_{20}H_{14}O_{10}$ in Betracht, die einmal durch das mit Zinkstaub und Ammoniak erhaltene Reduktionsprodukt $C_{20}H_{16}O_9$ gestützt wird, das durch Reoxydation in den Körper $C_{20}H_{14}O_9$ übergeht; die beiden verhalten sich wie Chinon und Hydrochinon und enthalten ein Sauerstoffatom weniger als die Laccainsäure; dann hat ein Acetylprodukt die Zusammensetzung $C_{20}H_{11}O_{10}(CO.CH_3)_3$ und endlich ergibt die Basizitätsbestimmung mit Baryt fünf durch Metall ersetzbare Wasserstoffatome bei Annahme der Formel $C_{20}H_{14}O_{10}$. Leider war es wegen der aufserordentlich schlechten Kristallisationsfähigkeit der Derivate nicht möglich weitere diese Formel stützende saure oder neutrale Salze der Laccainsäure in kristallisierter Form zu erhalten.

Die gleiche Renitenz wie bei der Darstellung kristallisierter Derivate zeigte die Laccainsäure bei Versuchen gut definierte Abbauprodukte zu erhalten. Sogar die Bromierung, die bei der Carminsäure zum α- und β-Bromcarmin[12]) führt, brachte bei der Laccainsäure keine greifbaren Resultate. Erst die Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung führte nach eingehenden Versuchen zu einer hellgelben Säure, die wir im folgenden Calainsäure benennen wollen.

Wasserstoff ist besonders in saurer Lösung viel benützt, wo es auf Zusatz einer Spur Ferrocisen mit seiner oxydierenden Wirkung einsetzt. In alkalischer Lösung oxydiert es α-Ketosäuren zu den um ein Kohlenstoffatom ärmeren Carbonsäuren und ist hiezu die Zugabe eines Katalysators nicht notwendig; dagegen habe ich über die katalytische Wirkung von Metallsalzen auf die Oxydationsfähigkeit des Wasserstoffsuperoxyds in alkalischer Lösung in der Literatur

---

12) Will und Leymann, Ber. 18, 3180.

nichts finden können. Die Schnelligkeit der Oxydation variiert je nach Zugabe verschiedener Katalysatoren. So wirken im vorliegenden Falle Cobaltsalze am stärksten, auf Zusatz derselben kann eine alkalische Lösung von Laccainsäure mit Wasserstoffsuperoxyd bei 0° direkt titriert werden. Dann kommen in der Reihenfolge der Wirksamkeit Manganosalze, welche zwar langsamer wirken, aber bei der Laccainsäure die besten Resultate ergeben. Noch schwächer wirken Cero- und Ferrosalze. Auch von der Alkalikonzentration hängt die Oxydationsfähigkeit des Wasserstoffsuperoxyds wesentlich ab; zu wenig Alkali läfst die Reaktion nicht zu Ende gehen; ein Überschufs an Alkali wirkt auf die Reaktionsprodukte verändernd ein. Die Wirksamkeit der Katalysatoren kommt auch bei der Oxydation einer alkalischen Laccainsäurelösung – beim Durchleiten von Luft — zum Ausdruck, indem die Reaktion ebenfalls viel rascher mit Katalysator verläuft als ohne denselben.

Die bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd entstehende Calainsäure besitzt nach ihrer Analyse sowie nach der eines Silbersalzes die Zusammensetzung $C_{18}H_{14}O_{11}$; die Titration ergibt die Anwesenheit von drei Carboxylgruppen. Die Säure enthält sicher eine oder mehrere Ketogruppen, was sich an der Reaktion mit Phenylhydrazin zu erkennen gibt. Da die Oxydation über mehrere Zwischenstufen führt, so lag der Gedanke nahe, eine dieser Zwischenstufen festzuhalten, allein leider ist dies nicht gelungen. Sehr wahrscheinlich ist, dafs die Laccainsäure aufser dem chinoiden Chromophor noch eine hydrochinoide Gruppe enthält, welche durch Oxydation zunächst in eine chinoide übergeführt wird; dieses Chinon, welches etwa dem Carminochinon[13]) entspricht, löst sich in Alkali mit gelbbrauner Farbe, beim Ansäuren hellt sich die Farbe auf, geht beim Stehen vom braungelb allmählich in das gelbrot der Laccainsäure über, wobei jedenfalls die eine Hälfte zum Hydrochinon reduziert, die andere Hälfte weiter oxydiert wird.[14]) Dies findet auch darin seine Stütze, dafs sich beim Erwärmen mit schwefliger Säure die Laccainsäure vollständig regenerieren läfst. Die Unbeständigkeit dieses Chinons ist wohl auch der Grund, dafs die Oxydation nie ganz einheitlich verläuft, sondern nebenher immer zu braunen schmierigen Kondensationsprodukten führt.

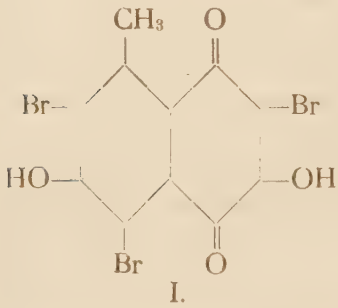
---

13) Ber. 42, 1618 (Dimroth).

14) Denn beim Alkalischmachen zeigt die Lösung dann die Farbe der Laccainsäure, jedoch nicht so rein als bei vorherigem Zusatz von schwefliger Säure.

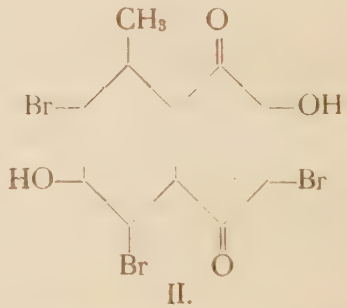
Bromiert man die Calainsäure in kaltem Eisessig, so erhält man ein Gemenge von zwei Körpern, einer intensiv gelben Säure, die in Wasser mit gelbroter Farbe ziemlich leicht löslich ist und einer schwach gefärbten Säure, die in Wasser nahezu unlöslich ist. Die erstere wollen wir Bromsäure I, die zweite Bromsäure II benennen.

Der Bromsäure I kommt zufolge der Analyse die Formel $C_{13}H_7O_8Br$ zu, sie liefert ein Kaliumsalz, das vier Äquivalente Kalium enthält, und intensiv rot gefärbt ist. Der starke Farbcharakter der Säure spricht sofort für ein Oxynaphtochinonderivat und läßt sich diese Annahme durch die weitere Abbaumethode wie durch die Ähnlichkeit mit dem aus der Carminsäure erhaltenen β-Bromcarmin[15]) stützen.[16]) Demselben kommt die Konstitution I oder II zu:



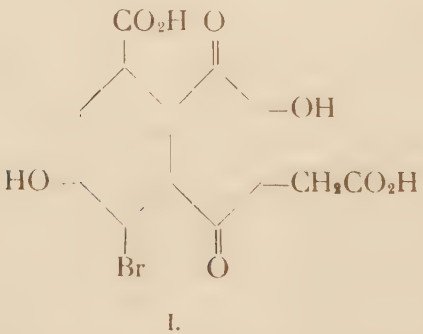
I.

oder

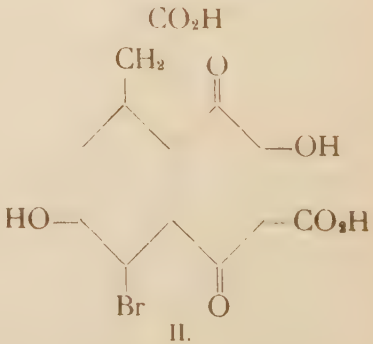


II.

Erteilt man der Bromsäure I eine analoge Formulierung — die starke Farbe kann man kaum anders als durch Anwesenheit eines Naphtochinonringes erklären —, so kommen dafür folgende Formeln in Betracht.



I.



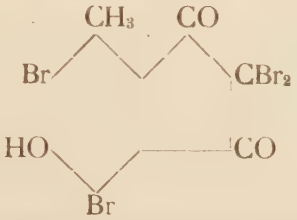
II.

15) Will und Leymann, Ber. 18, 3180; Miller und Rohde, Ber. 26, 2647.

16) Die Alkalifarben der Bromsäure I und des β-Bromcarmins sind kaum verschieden; beide lassen sich zum Hydrochinon reduzieren.

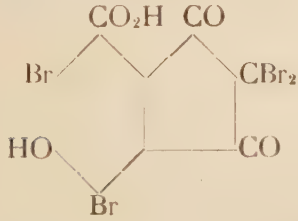
Eine Stütze dieser Formulierung bietet der Abbau.

Behandelt man die Bromsäure I in siedender wässeriger Lösung mit Brom, so erhält man eine Säure von der Zusammensetzung $C_{10}H_2O_5Br_4$. Ist bei der Bromsäure I die Ähnlichkeit mit dem β-Bromcarmin auffallend, so kommt hier die Analogie mit dem α-Bromcarmin noch viel deutlicher zum Ausdruck. Wie dieses[17]) reagiert sie mit Kalilauge unter Abspaltung von Bromoform, wie dieses bildet sie beim Erwärmen mit Soda einen roten Farbstoff.[18]) Es verhält sich also auch ganz analog dem von Zinke[19]) durch Abbau des Naphtochinons erhaltenen Dibromdiketohydrinden, mit dem die Ähnlichkeit fast noch schärfer hervortritt als beim α-Bromcarmin. Nach Zinke muſs eine Lösung des Dibromdiketohydrindens aus Jodkaliumlösung Jod frei machen, was die Säure $C_{10}H_2O_5Br_4$ als wasserlösliche Carbonsäure in starkem Maſse tut. Das α-Bromcarmin wird formuliert als

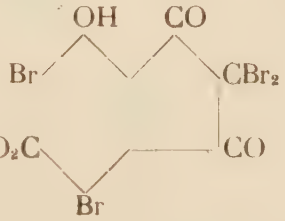


Nimmt man bei unserer Säure ein analoges Gerippe an, so bleibt hiefür nur die Formulierung als eine Oxy-tetrabrom-diketohydrindencarbonsäure übrig, wobei für die Anwesenheit einer Carboxylgruppe die stark saure Natur des Körpers spricht.

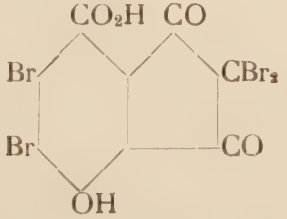
I.



II.



III.

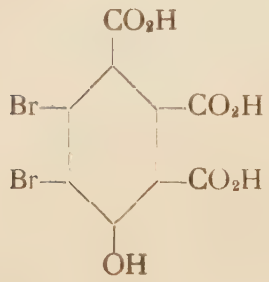


17) Miller und Rohde, a. a. Orte.

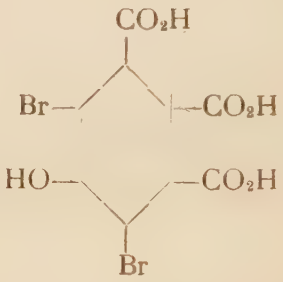
18) Die Konstitution dieser Farbstoffe, Wislicenus, Ann. Chem. 252, 76 ff.

19) Ber. 21, 2379—2401.

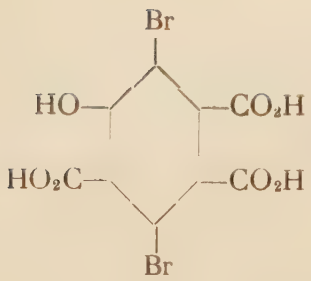
Da die Säure nur eine schwache Verfärbung mit Eisenchlorid gibt, so ist die Ortho-ständigkeit einer Hydroxylgruppe zur Carboxylgruppe ausgeschlossen. Ferner entsteht beim Abbau des Indonderivates mit Brom und Kalilauge eine Tricarbonsäure von der Formel $C_9H_4Br_2O_7$, welche vier titrierbare Hydroxylgruppen enthält — drei Carboxyl und ein Phenolhydroxyl — und infolgedessen nur eine Dibrom-phenol-tricarbonsäure sein kann. Hiefür sind folgende Formulierungen möglich:



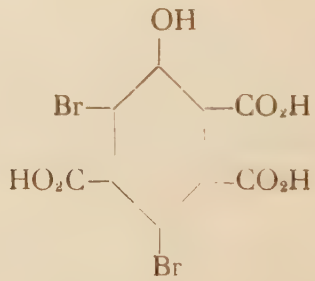
I.



II.



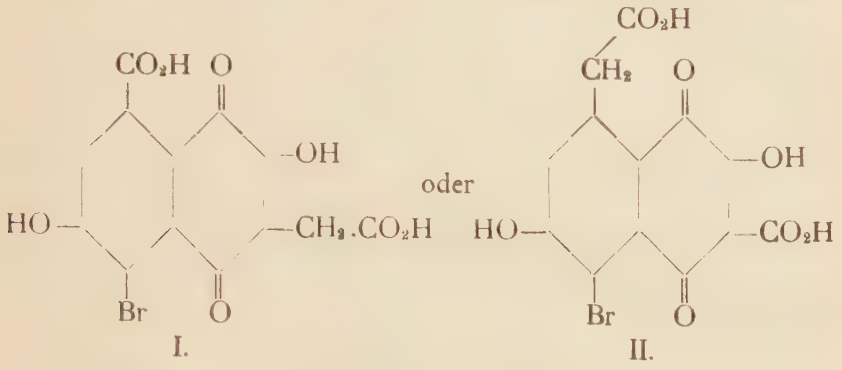
III.



IV.

Eine andere Formulierung ist ausgeschlossen, da jedenfalls zwei Carboxylgruppen — infolge der Bildungsweise und nach dem Verhalten — in o-Stellung sich befinden müssen. Formel III ist schon durch die für das Indon möglichen Formulierungen ausgeschlossen. Formel I und IV sind sehr unwahrscheinlich, weil die Phenolcarbonsäure nur eine schwache Eisenchloridreaktion gibt, die bei o-Stellung von Carboxyl und Hydroxyl sehr intensiv sein müfste. Es bleibt also nur die Formel II und für das Indon die Formel I; denn ein Indon der Formel II müfste zu einer Carbonsäure IV führen.

Damit ergibt sich auch die Stellung des Hydroxyls in der Bromsäure I, die also ganz analog der Stellung des Hydroxyls in der Cochenillesäure ist. Es ergibt also auch der Abbau die Formulierung



I. II.

Die gröfsere Wahrscheinlichkeit beansprucht die Formel I, da der Essigsäurerest im Benzolkern kaum durch Brom aboxydiert werden könnte, wie es durch den Abbau der Bromsäure I geschieht. Die Stellung der einzelnen Substituenten bedarf natürlich noch der einwandfreien Sicherstellung; aber jedenfalls befindet sich das Bromatom im Benzolkern, nicht im Chinonkern, da durch Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung in geringer Menge eine Substanz entsteht, welche sich ihrem Verhalten nach als Phenolcarbonsäure charakterisiert und noch Brom enthält.

Allerdings ist das Formelbild noch nicht so unbedingt sicherstehend, wie das der besprochenen Abbauprodukte und bedarf zu seiner Stütze noch weiterer Beweismittel. Jedenfalls trägt es dem Verhalten der Bromsäure I und ihrer Analogie mit dem β-Bromcarmin – die übrigens auch im Abbau zum Indonderivat zum Ausdruck kommt — am besten Rechnung.

Die neben der Bromsäure I entstehende Bromsäure II hat die Zusammensetzung $C_{12}H_{10}Br_2O_6$; sie besitzt eine mit methylalkoholischer Bromwasserstoffsäure estrifizierbare Carboxylgruppe und läfst sich zweibasisch titrieren. Durch Reaktion mit Phenylhydrazin und Semicarbazid gibt sie sich als Ketosäure zu erkennen, als α-Ketosäure dadurch, dafs sie mit konzentrierter Schwefelsäure Kohlenoxyd abspaltet oder mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung sich zum gleichen Körper oxydieren läfst; jedoch spricht dessen Zusammensetzung dafür, dafs die Reaktion etwas komplizierter verlaufen ist, seine Analysen sowie die eines Monoacetylproduktes weisen auf

Zusammensetzung $C_{11}H_{11}Br_2O_{4,5}$, eine Formulierung, die nicht recht wahrscheinlich ist, besonders da die Molekulargewichtsbestimmung das einfache Molekulargewicht ergibt. Durch Bromierung in methylalkoholischer Lösung entsteht aus der Bromsäure II ein Körper $C_{10}H_9Br_3O_3$, der sich auch durch direkte Bromierung der Calainsäure in 50proz. Essigsäure erhalten läfst. Er läfst sich einbasisch titrieren, hat eine acetylierbare Hydroxylgruppe und wohl keine Carboxylgruppe, da sein Acetylprodukt in Bicarbonat unlöslich ist. Ferner mufs er ein Sauerstoffatom ätherartig oder als Carbonylgruppe gebunden enthalten, was sich aus der Bildung eines Bromwasserstoffadditionsprodukts ergibt. An Hand dieser wenigen Tatsachen ist es noch nicht möglich ein nur einigermafsen wahrscheinliches Formelbild des Körpers zu entwerfen und mufs die Aufklärung weiteren Abbauversuchen vorbehalten bleiben.

Vielleicht dürfte es nicht ganz überflüssig erscheinen auf die verschiedene Wirkungsweise des Broms hinzuweisen, die je nach dem angewandten Lösungsmittel stark variiert, ein Verhalten, auf das meines Wissens früher nirgends aufmerksam gemacht wurde. Die verschiedene Art der Einwirkung ergibt sich daraus, dafs die meisten in dieser Arbeit erhaltenen Bromprodukte sich durch weitere Bromierung unter veränderten Bedingungen abbauen liefsen. Die Reaktionsprodukte waren also verschieden, je nachdem man in Eisessig, 50proz. Essigsäure, in wässeriger Lösung oder mit Methylalkohol und Bromwasserstoff bromierte. Die gleiche Erfahrung macht man bei der Kermessäure, bei der dieses Verhalten noch charakteristischer in Erscheinung tritt.[20])

In Anbetracht des völligen Dunkels, das noch über der Konstitution der Bromsäure II lagert, wäre unbedingt verfrüht sich ein Formelbild von Calainsäure oder Laccainsäure machen zu wollen — wenn es nur einigen Anspruch auf Wahrscheinlichkeit machen soll.

20) Unveröffentlichte Privatmitteilung.

Experimenteller Teil.

Darstellung der Laccainsäure.

25 kg Stocklack werden — mäfsig fein, auf keinen Fall staubförmig gemahlen — in einem Kupferkessel allmählich unter ständigem Rühren in zirka 300 Liter Wasser eingetragen, welches auf etwa 50° erwärmt ist, da bei höherem Erwärmen die ganze Masse zusammenschmilzt. Nachdem man die Flüssigkeit mehreremale kräftig durchgerührt hat, läfst man dieselbe unter ruhigem Stehen erkalten (etwa zwölf Stunden). Dann hebert man die klare, rote Lösung soweit als möglich von dem abgesessenen Stocklack ab, gibt den Rest schliefslich auf einen Rupfen und läfst abtropfen. Die in Ballons von 50 Liter Inhalt gefüllte Flüssigkeit wird mit Essigsäure ausgesäuert[21]) — auf 50 Liter 80 ccm Eisessig — abermals einen Tag sich selbst überlassen und die klare Lösung vom Bodensatz, der sich auf Zusatz der Essigsäure gebildet hat, abgehebert, schliefslich der Rest wieder auf ein Coliertuch gegeben und abtropfen lassen. In einem grofsen Emailletopf von 60 Liter wird dann die Flüssigkeit eingeengt — über freiem Feuer und unter ständigem Rühren —, so dafs von 100 Liter nur noch 16—20 Liter verbleiben. Diese werden heifs durch ein Faltenfilter filtriert, mit $1\frac{1}{2}$ Liter konzentrierter Salzsäure angesäuert und dann acht Tage zur Kristallisation stehen gelassen. Nach dem Absaugen und Trocknen bei 70° im Trockenschrank stellt

21) Wobei ein Teil des in Lösung befindlichen Harzes ausfällt.

die so erhaltene Rohlaccainsäure eine dunkelrote, bröckelige Masse von harzigem Geruch dar — in einer Ausbeute von 1—1,5% des angewandten Stocklacks.

Durch Zerreiben läfst sie sich in ein hellbraunrotes Pulver verwandeln. Sie löst sich in 85proz. Ameisensäure, in Eisessig, in Alkohol wie überhaupt in fast allen Lösungsmitteln ziemlich leicht, solange ihr harzige Verunreinigungen beigemengt sind. Um diese Verunreinigungen am bequemsten zu entfernen, löst man die Rohlaccainsäure in in dem vierfachen Gewicht 85proz. Ameisensäure auf dem Wasserbade. Die Lösung läfst sich nicht filtrieren, da bei Aufarbeitung gröfserer Portionen die — nunmehr reine — Laccainsäure wieder herauskristallisiert, ehe noch alles in Lösung gegangen. Nach eintägigem Stehen saugt man ab, wäscht mit Ameisensäure, dann mit viel Eisessig und schliefslich noch mit Äther nach und trocknet die Säure bei 60—70° im Dampftrockenschrank. Die auf diese Weise — in einer Ausbeute von 45—50% der Rohsäure — erhaltene Laccainsäure ist für alle weiteren Versuche genügend rein, in kleinen, mikroskopischen Rhomboedern kristallisiert und stellt je nach Gröfse der ausgefallenen Kristalle ein Pulver von ziegel- bis dunkelroter Farbe dar.[22])

Eigenschaften: Zum Unterschied von den Angaben von R. E. Schmidt[23]) ist die reine Laccainsäure in allen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich im Gegensatz zur unreinen Säure; die übrigen Eigenschaften stimmen mit den bereits von Schmidt angegebenen überein. Sie löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blaurosa Farbe, die durch Zusatz von Borsäure rotviolett wird; trocken im Rohr erhitzt bläht sie sich auf unter Gasentwicklung und gibt Spuren eines roten Sublimats analog der Kermessäure und Carminsäure; von diesen unterscheidet sie sich durch die Farbreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure. Eine vergleichende Tabelle bringt die Unterschiede und Ähnlichkeiten der Adsorptionsspektren der drei Farbstoffe deutlich zum Ausdruck.

22) Die Mutterlaugen lassen sich bei dieser Art der Darstellung nicht mehr weiter verarbeiten, sie lösen sich nach dem Abdampfen nur zum teil in Na-Acetat und bilden eine dunkle schmierige Masse.

23) Ber. 20, 1285.

Farben der	In H_2SO_4 konz.	In H_2SO_4 + Borsäure	In Ätzalkali	Adsorptionsspektren in H_2SO_4	In H_2SO_4 + Borsäure	In Ätzalkali
				Adsorptionsstreifen bei μμ		
Carminsäure	blau-rosa	in dünner Schicht stahlblau, in dicker blaurot		μμ 495—510 530—540	μμ 440—460 480—505 530—535	520—535 560—580
Kermessäure	violett	stahlblau	violettrot ohne merkl. Unterschied	μμ 490—510 535—545	440—460 480—500 530—540 565—575	520—530 560—575
Laccainsäure	blau-rosa	rot-violett		μμ 505—520 545—555	440—460 475—500 525—535	520—535 555—580

In bezug auf Löslichkeit in Wasser steht sie etwa in der Mitte zwischen Carminsäure und Kermessäure, in Alkohol und Eisessig ist sie die schwerlöslichste von den dreien. Sie färbt Wolle aus saurem Bade an, läfst sich mit Zinn- und Tonerdebeize ausfärben.[24]) Diese Färbungen zeichnen sich — wie die der Carminsäure und Kermessäure — durch grofse Lichtechtheit aus. Zur Analyse wurde die aus Ameisensäure kristallisierte Laccainsäure in siedendem Wasser gelöst, wozu auf 1 Teil Säure etwa 270 Teile Wasser notwendig sind, filtriert, mit rauchender Salzsäure kräftig angesäuert und der Kristallisation überlassen. Dieses Verfahren wurde nochmals wiederholt. Trotzdem hinterliefs die bei 100° am absoluten Vakuum getrocknete Säure nach dem Verbrennen — wenn auch unwägbare — Spuren von Asche.

---

24) Direkt auf Wolle aus saurem Bade zeigt sie mehr Affinität zur Faser wie die Carminsäure, ohne jedoch das Bad zu erschöpfen. Farbe: Kupferrot. Auf Tonerdebeize färbt sie rot mit Kupferstich, während Carminsäure carmoisinrot färbt. Auf Zinnbeize ein sattes Rot, etwas blaustichiger wie Carminsäure.

Analysen:

I. 0,2178 g Sbst.: CO_2 0,4602, H_2O 0,0684.
II. 0,2260 g Sbst.: CO_2 0,4795, H_2O 0,0715.

$C_{20}H_{14}O_{10}$:

Ber.:	C 57,96%	H 3,38%.
Gef.:	57,63, 57,86	3,51, 3,54.

Die Prüfung der Laccainsäure nach Zeisel ergab die Abwesenheit von Metoxyl.

Salze der Laccainsäure.

Trotz zahlreicher Versuche gelang es nicht, eine Anzahl kristallisierter Salze der Laccainsäure zu erhalten. Mit den meisten Basen bildet sie isolierbare Salze, die aber nur in Form von flockigen Niederschlägen ausfallen. In kristallisierter Form konnte nur ein saures Natriumsalz erhalten werden, das sich übrigens auch zur Reinigung unreiner Säure sehr gut eignet:

3 g Laccainsäure werden mit 45 ccm Wasser übergossen, 6 g Natriumacetat zugegeben und auf dem Wasserbade bis zur Lösung erwärmt. Man filtriert warm; nach längerem Stehen erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei von kleinen zu Sternchen gruppierten Nädelchen, die mit verdünntem und schliefslich mit absolutem Alkohol gewaschen werden. Das Natriumsalz läfst sich aus verdünntem Alkohol umkristallisieren. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes ergab folgende auf ein übersaures Salz ($2C_{20}H_{12}O_{10}Na_2 \quad C_{20}H_{14}O_{10}$) deutende Werte:

Analysen:

I. 0,2486 g Sbst.: CO_2: 0,4844, H_2O: 0,0670.
II. 0,2420 g Sbst.: CO_2: 0,4706, H_2O: 0,0650.
III. 0,2624 g Sbst.: Na_2SO_4: 0,0624.

$(2C_{20}H_{12}O_{10}Na_2 + C_{20}H_{14}O_{10})$:

Ber.:	C 53,66%	H 2,81%	Na 7,73%.
Gef.:	I 53,10 II 53,05	I 3,00 II 3,01	III 7,71%.

Basizitätsbestimmung der Laccainsäure.

Da also Versuche, durch kristallisierte Salze die Zahl der Hydroxyl- und Carboxylgruppen der Laccainsäure zu bestimmen, fehlgeschlagen waren, wurde eine Basizitätsbestimmung vorgenommen.

Zu diesem Zwecke wurde eine gewogenen Menge Laccainsäure in einem Mefskolben von 250 ccm heifs in Alkohol gelöst, dann 100 ccm $^1/_{10}$n-Barytlösung zugegeben und um nur vollständig basisches Salz zu erhalten, längere Zeit auf dem Wasserbade digeriert. Dann wurde mit kohlensäurefreiem Wasser zur Marke aufgefüllt, nach dem Abkühlen unter Ausschlufs von Kohlensäure filtriert,[25]) ein aliquoter Teil des Filtrats z. B. 50 ccm zurücktitriert mit $^1/_{10}$n-HCl und aus dem verbrauchten Baryt die Hydroxylzahl berechnet.

I. 0,5650 g Laccainsäure, zugeg. 120,6 $^1/_{10}$n-Baryt,
verbr. 67,35 $^1/_{10}$n-Baryt,
II. 0,5176 g Laccainsäure, zugeg. 120,6 $^1/_{10}$n-Baryt,
verbr. 60,50 $^1/_{10}$n-Baryt.

$C_{20}H_9O_5(OH)_5$:

Ber.: Molgew. 414.
Gef.: I 419,5 II 426.

Die Laccainsäure hat also fünf durch Metall ersetzbare Wasserstoffatome.

Acetylverbindung der Laccainsäure.

Dieselbe kristallisiert[26]) zu erhalten gelang erst nach längeren vergeblichen Versuchen. Der zweckmäfsigste Weg ist folgender: 1,5 g reiner Laccainsäure werden mit 10 ccm Essigsäureanhydrid übergossen und 6—10 Tropfen Schwefelsäure zugefügt, wobei alles in Lösung geht und starke Erwärmung eintritt. Nach zehn Minuten wird in die Reaktionsflüssigkeit unter Kühlung Wasser zufliefsen lassen, bis das Acetylprodukt ausgefällt ist; dann schüttelt man mehrmals mit Essigäther aus, trocknet mit Na_2SO_4 und verdampft den Essigäther auf dem Wasserbade; etwa noch vorhandenes Essigsäureanhydrid dunstet man über Kalk und Schwefelsäure ab. Das in etwa 1,6 g betragende Rohprodukt wird in der sechsfachen Menge heifsen Eisessigs gelöst und nach dem Animpfen der Kristallisation überlassen. — Ausbeute 1 g. - Die Acetyllaccainsäure besteht aus mikroskopischen konzentrisch vereinigten Nädelchen, welche beim Erhitzen bei etwa 160° sich zu röten beginnen und unscharf bei 176° unter Zersetzung zu einer roten Flüssigkeit schmelzen. Sie löst

25) Das Filtrat ist vollständig farblos; das Bariumsalz ein voluminöser Niederschlag von braunvioletter Farbe.

26) Schmidt erhielt nur ein gelbes Harz.

sich in Bicarbonat mit rein gelber Farbe, die sich beim Stehen nach Rot verschiebt unter gleichzeitiger Verseifung, die übrigens schon durch Alkohol eintritt. Zur Analyse wurde dieselbe im Chloroformbade im Vakuum der Quecksilberluftpumpe zur Konstanz getrocknet, wobei die rein gelbe Farbe in gelbrot übergeht. Die Analysenzahlen geben Werte, die auf eine Triacetylverbindung mit einem Molekül Kristalleisessig stimmen.

Analysen:

I. 0,2048 g Sbst.: 0,4236: CO_2, 0,0747 H_2O.
II. 0,2183 g Sbst.: 0,4487 CO_2, 0,0780 H_2O.

$C_{28}H_{24}O_{15} = (C_{26}H_{24}O_{14} \cdot C_2H_4O_2)$:

Ber.:	C 55,99		H 4,03.	
Gef.:	I 56,41	II 56,40	I 4,08	II 4,00.

Die Acetylbestimmung[27]) ergab drei Acetylgruppen = 1 Molekül Essigsäure:

I. 0,2214 g verbr. 15,53 ccm $^1/_{10}$ n-KOH, ber. 14,76 ccm.
II. 0,3080 g verbr. 21,28 ccm $^1/_{10}$ n-KOH, ber. 20,52 ccm.

Methylierung der Laccainsäure.

Diese führt sowohl mit Jodmethyl und Silberoxyd wie mit Dimethylsulfat zu schlecht und undeutlich kristallisierenden Verbindungen, die nach der Analyse Gemische wechselnder Zusammensetzung darstellen und deshalb zunächst zurückgestellt wurden.

Reduktion der Laccainsäure.

1 g Laccainsäure wird in 10 ccm Ammoniak und 30 ccm Wasser gelöst, dann nach Zugabe von Zinkstaub aufgekocht und siedend in 50 ccm 15 proz. Salzsäure filtriert. Man läfst, um Reoxydation zu verhindern, in CO_2-Atmosphäre stehen, wobei das braungelbe Reduktionsprodukt in Rhomboedern herauskommt, die, möglichst unter Ausschluſs von Luftsauerstoff, mit Wasser, Alkohol, Äther gewaschen und zur Analyse im absoluten Vakuum bei 100° getrocknet wurden, wobei sie sich dunkler färbten. Sie lösen sich in Alkali mit braungelber Farbe, die beim Schütteln mit Luft und Erwärmen bald in schmutziges Braunviolett übergeht; in konzentrierter Schwefelsäure

27) Dimroth, Ber. 43, 1397.

lösen sie sich gelb; jedoch wird auch hier der Ton bald braunrot. Das gleiche Reduktionsprodukt entsteht bei der Reduktion der Laccainsäure mit Zinn und Salzsäure sowie mit Wasserstoff und Palladium.[28])

Analyse:

0,2318 g Sbst.: 0,5108 CO_2, 0,0835 H_2O.

$C_{20}H_{16}O_9$:

Ber.: C 60,00 H 4,00.
Gef.: C 60,10 H 4,03.

Nach dem Verbrennen hinterblieb im Schiffchen eine geringe Menge Asche, die bei der Analyse in Rechnung gezogen wurde.

Reoxydation des Reduktionsproduktes.

0,5 g Laccainsäure wird nach der gegebenen Vorschrift reduziert, die alkalische Reduktionsflüssigkeit in ein Gemisch von 20 ccm 20 proz. Salzsäure und 5 ccm Kupferacetatlösung einlaufen lassen. Teils in der Hitze, vollständig beim Erkalten kristallisiert das Oxydationsprodukt heraus, welches zur völligen Reinigung in etwa 500 Teilen siedenden Wassers gelöst wird und nach Zugabe von 50 Teilen konzentrierter Salzsäure in Rhomboedern kristallisiert. Es löst sich in Wasser mit mehr braunroter Farbe als Laccainsäure, in konzentrierter Schwefelsäure nahezu identisch, auf Zusatz von Borsäure tritt der charakteristische Umschlag nicht ein; die Farbe in Alkali ist bedeutend stumpfer und mehr braunviolett als die der Laccainsäure, in Ammoniak leuchtender als die der Laccainsäure. Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° im Vakuum der Quecksilberpumpe getrocknet.

Analysen:

I. 0,2602 g Sbst.: CO_2 0,5761, H_2O 0,0844.
II. 0,2280 g Sbst.: CO_2 0,5030, H_2O 0,0743.

$C_{20}H_{14}O_9$:

Ber.: C 60,30 H 3,52.
Gef.: I 60,38 II 60,17 I 3,63 II 3,65.

28) Paal, Ber. 38, 1406; Skita, Ber. 42, 1631; 43, 3393. Die Reduktion geschah in Form des sauren Na-Salzes mit Palladiumchlorin und Gummi arabicum und Wasserstoff.

Versuch, aus Laccainsäure CO_2 abzuspalten.

1 g Laccainsäure wird mit 10 ccm Wasser und 1—2 ccm 20 proz. Salzsäure 20 Stunden im Einschlufsrohr auf 150—160° erhitzt. Nach dem Öffnen wird von den Kristallen abfiltriert; das Filtrat, das noch intensiv gefärbt ist, kann man nicht weiter verwenden. Zur Reinigung werden 0,5 g der erhaltenen Kristalle mit 1 ccm 50 proz. Kalilauge und 300 ccm Wasser gelöst, zum Sieden erhitzt, eben mit Salzsäure angesäuert und dann möglichst rasch im Heifswassertrichter von den ausgeschiedenen Flocken abfiltriert. Nach kurzer Zeit scheidet sich aus dem Filtrat der Körper in schönen zu Sternchen vereinigten Kristallaggregaten ab; zur Analyse wird bei 100° im Vakuum getrocknet. Die Farbe in konzentrierter Schwefelsäure — wie auch auf Zusatz von Borsäure —, auch die Alkalifarbe ist mit der Laccainsäure vollständig identisch, der Körper unterscheidet sich nur durch die enorm schwere Löslichkeit in Wasser, das kaum angefärbt wird; da auch die Analysenzahlen gut auf die der Laccainsäure stimmen, so mufs man den Körper als vollständig reine Säure ansehen, wenn man nicht eine isomere Säure annehmen will.[29])

I. 0,2197 g Sbst.: CO_2 0,4690, H_2O 0,0654.
II. 0,2192 g Sbst.: CO_2 0,4670, H_2O 0,0662.

$C_{20}H_{10}O_{10}$:

Ber.: C 57,96 H 3,38.
Gef.: I 58,22 II 58,11 I 3,30 II 3,38.

Oxydation der Laccainsäure mit Wasserstoffsuperoxyd.

Laccainsäure läfst sich in alkalischer Lösung aufserordentlich leicht oxydieren, wozu sich besonders Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart eines Katalysators eignet. Jedoch ist genaues Arbeiten nach den von mir ausgearbeiteten Bedingungen erforderlich, um zu einem gut definierten Oxydationsprodukt gelangen zu können. Als zweckmäfsigster Weg hat sich folgender erwiesen:

29) Schmidt erhielt beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure eine chlorhaltige Substanz, sowie Chlormethyl (äthyl); da Schmidt seine Laccainsäure aus Alkohol umkristallisierte, so enthielt diese jedenfalls noch Kristallalkohol, der dann Chloräthyl gab; denn Laccainsäure enthält keine Methoxylgruppe.

10 g Laccainsäure werden mit 200 ccm Wasser übergossen, zum Sieden erhitzt, dann 11 ccm Kalilauge 1 : 1 zugegeben. Nachdem sich alles gelöst hat, wird zum Liter verdünnt. Wenn die Flüssigkeit eine Temperatur von etwa 40° erreicht hat, gibt man 10 ccm Perhydrol „Merk" sowie zwei Tropfen einer 10 proz. Lösung von Manganchlorür[30]) zu und erhitzt auf 60—70°. Hiebei geht der violette Ton der Lösung in rot und schliefslich in braungelb über, wobei das Ende der Reaktion erreicht ist. Jetzt säuert man mit 25 ccm Eisessig an, gibt zur Flüssigkeit eine Lösung von 12 g Bariumacetat in Wasser, wobei sich ein flockiger Niederschlag von braungelber Farbe ausscheidet; von diesem wird — am besten im Heifswassertrichter, der auf 70° geheizt ist — möglichst rasch abfiltriert, da sonst das Bariumsalz des Oxydationsproduktes bereits im Trichter auskristallisiert. Das Filtrat kühlt man in kaltem Wasser, nach mehrstündigem Stehen kann man von dem ausgeschiedenen Bariumsalz abfiltrieren; dasselbe soll, wenn die Oxydation ganz richtig verlaufen ist, eine hell-gelbbraune Farbe haben, ist in kleinen, zu Sternchen vereinigten Aggregaten kristallisiert. Es ist nicht zweckmäfsig das Filtrat mehr als 4—5 Stunden stehen zu lassen, da sich nur noch dunkle Verunreinigungen ausscheiden, die die weitere Aufarbeitung des Bariumsalzes unrationeller gestalten. Die Ausbeute ist ungefähr 90 Prozent des Gewichts an angewandter Laccainsäure.

Darstellung der Calainsäure.

Das abgesaugte Bariumsalz wird mit Wasser, dann mit Aceton reichlich gewaschen, am besten im halbfeuchten Zustand in einer Flasche mit Aceton übergossen und zum Zwecke der feinen Verteilung mit Glasperlen geschüttelt. — Es wurde immer das aus 50 g Laccainsäure erhaltene Bariumsalz verarbeitet und dasselbe hiezu in einer Flasche von 250 ccm Inhalt mit 100 ccm Aceton übergossen. — Nachdem dies erreicht ist, kühlt man mit Eiswasser und zersetzt das Bariumsalz allmählich durch Zugabe ätherischer Salzsäure unter häufigem Umschütteln. Das Ende der Zersetzung läfst sich mit einiger Übung leicht am Farbenumschlag der Suspension erkennen und ist dann erreicht, wenn Zusatz weiterer ätherischer Salzsäure

30) Manganchlorid hat sich als bester Katalysator erwiesen; schneller wirkend, aber weniger geeignet ist Cobaltchlorid; schwächer wirken Ferrochlorid und Cerosalze.

den Ton nicht mehr ändert, kann jedoch auch dadurch festgestellt werden, dafs ein Tropfen auf Congopapier gebracht, dasselbe sofort bläut. Jetzt saugt man vom Bariumchlorid ab. Die Reinheit des Filtrats kann man an seiner Farbe beurteilen, die ein nicht zu dunkles braun sein soll. Nun wird die Flüssigkeit über Schwefelsäure und Natronkalk, möglichst unter ständigem Saugen, rasch verdampft, da lange Berührung mit freier Salzsäure, deren Anwesenheit nicht zu vermeiden ist, die Ausbeute beeinträchtigt. Die nach dem Trocknen, amorphe, aufgeblähte Masse wird fein zerrieben, nochmals einige Stunden — keinesfalls mehrere Tage — über Natronkalk getrocknet, um die noch anhaftende Salzsäure möglichst zu entfernen.

Zur Reinigung wird das Rohprodukt mit dem zweieinhalbfachen Volumen (seines Gewichts) absoluten Alkohols übergossen und, um möglichst rasch die zusammenklumpende Masse zu lösen, mit Glasperlen geschüttelt. Dann verdünnt man die alkoholische Lösung mit etwa 250 ccm Äther, bei Anwendung obiger Menge Bariumsalz; hiebei scheidet sich ein Teil unter Trübung der Lösung ölig aus; hievon dekantiert man durch ein Faltenfilter; aus dem Filtrat kristallisiert nach dem Animpfen und Reiben mit dem Glasstab bei mehrtägigem Stehen das Oxydationsprodukt in netten Prismen heraus eventuell unter Zusatz von Äther bis zur schwachen Trübung. Der ölige Rückstand wird mit mehreren Kubikzentimetern absoluten Alkohols versetzt, wieder mit Äther verdünnt, bis sich ein Teil ölig abgeschieden hat. Rückstand und Filtrat werden, wie oben weiter behandelt, bis die ganze Flüssigkeitsmenge auf etwa 1 Liter gestiegen ist. Jedoch läfst sich dies nicht genau festlegen, da die Ätherzugabe je nach Reinheit des Rohproduktes kleine Variationen erfahren mufs, die sich bei einiger Übung leicht finden lassen. Es wurden so aus 50 g Laccainsäure $12^1/_2$ 15 g reiner kristallisierter Oxydationssäure erhalten.

Dieselbe enthält noch Kristalläther, der zum Teil im Vakuum weggeht, zum Teil erst bei höherer Temperatur, wobei sich jedoch die Substanz zersetzt; deshalb ist die aus Äther kristallisierte Säure zur Analyse ungeeignet. Beim Verlust des Kristalläthers erfährt die vorher gelbe Farbe der Säure ein ziemlich kräftiges Nachdunkeln nach braungelb. Die Substanz kristallisiert aus Äther in kleinen prismatischen Kristallen, löst sich in Natronlauge mit gelber Farbe, die beim Erwärmen nachdunkelt; in Schwefelsäure mit schwach gelber Farbe, die beim Erwärmen grün wird. Sie löst sich leicht in Alkohol, Eis-

essig, Wasser, in letzterem mit intensiv bichromatartiger Farbe, die sich auf Zusatz von Säuren aufhellt, sie ist so gut wie unlöslich in Benzol, Äther, trockenem Essigäther, Ligroin usw. Mit Zinkstaub und Natronlauge gibt sie zunächst eine rote Lösung, die bei weiterer Reduktion gelb wird. Trocken im Rohr erhitzt, schmilzt sie unter Zersetzung und Aufblähung; schliefslich verkohlt sie und man erhält eine geringe Menge eines hellen, phenolartig riechenden Destillats, das auf Lackmus sauer reagiert.

Zur Analyse wurde die aus Äther kristallisierte Säure in einem Platintiegel[31]) in wenig heifsem Wasser gelöst (auf 1 g Säure 2—3 g Wasser); beim Erkalten kristallisiert die Säure in netten zu Büscheln vereinigten Nadeln, die nunmehr in Wasser so schwer löslich sind, dafs man bequem mit Wasser nachwaschen kann. Die lufttrockene Säure wurde über Schwefelsäure getrocknet, wobei sie zweieinhalb Moleküle Kristallwasser ziemlich rasch verliert.

0,9295 g Sbst. verloren 0,0928 g.

Ber.: $2^1/_2$ Mol. H_2O: 0,0927 g.

Analysen:

I. 0,2048 g Sbst.: CO_2 0,3984, H_2O 0,0594.
II. 0,1958 g Sbst.: CO_2 0,3806, H_2O 0,0600.

$C_{18}H_{11}O_{11}$:

Ber.:	C 53,19		H 3,47.	
Gef.:	I 53,05	II 52,99	I 3,25	II 3,47.

Die Titration mit $^n/_{10}$ KOH und Cyanin ergab drei Carboxylgruppen.

I. 0,2560 g Sbst.: verbr. 18,70 $^n/_{10}$ KOH, ber. 18,91 $^n/_{10}$ KOH.
II. 0,1738 g Sbst.: verbr. 13,51 $^n/_{10}$ KOH, ber. 12,87 $^n/_{10}$ KOH.

Die Schärfe der Titration leidet durch die intensive Eigenfarbe des Körpers.

Salze der Calainsäure.

Das reine Bariumsalz erhält man, indem man ein Gramm der Säure in 100 ccm Wasser von 80° löst, etwas Eisessig zusetzt und

31) Um etwaige Ascheaufnahme zu vermeiden.

dann eine Lösung von 1,1 g Bariumacetat in Wasser zugibt. Man filtriert heifs; beim Erkalten scheidet sich in zu Büscheln vereinigten Nädelchen aus. Zur Analyse ist es jedoch ungeeignet, da der Kristallwassergehalt Trocknen bei 100° erfordert, wobei schon Zersetzung eintritt.

Silbersalz: 0,5 g Säure werden in 75 ccm Wasser gelöst, schwach erwärmt, dann eine filtrierte Lösung von 0,5 g Silberacetat in 50 ccm siedendem Wasser zugegeben, nach längerem Stehen kristallisiert das Silbersalz in kleinen mikroskopischen Rhomboedern heraus. Das Silbersalz ist über Schwefelsäure getrocknet gewichtskonstant und enthält kein Kristallwasser. Silberbestimmung und Verbrennung geschahen in einer Portion im Schiffchen, indem das molekulare Silber zurückgewogen wurde.

I. 0,2898 g Sbst.: CO_2 0,3740, H_2O 0,0498, Ag 0,1012.
II. 0,3098 g Sbst.: CO_2 0,3972, H_2O 0,0530, Ag 0,1090.

$C_{18}H_{12}O_{11}Ag_2$:

Ber.:	C 34,90	H 1,78	Ag 34,95%.
Gef.:	I 35,20 II 34,97	I 1,91 II 1,92	I 34,98 II 35,18.

Phenylhydrazon.

Eine verdünnt alkoholische Lösung von Säure wird mit Phenylhydrazin versetzt, wobei sich die Lösung tiefrot färbt; beim Stehen kristallisiert das Phenylhydrazinsalz des Phenylhydrazons in büschelförmig vereinigten Aggregaten heraus, die einen starken Oberflächenglanz besitzen. Dasselbe ist über Schwefelsäure zur Analyse gewichtskonstant:

I. 0,2024 g Sbst.: CO_2 0,4493, H_2O 0,0949.
II. 0,1934 g Sbst.: CO_2 0,4288, H_2O 0,0897.

N-Bestimmung:

I. 0,1986 g Sbst. ergaben 28,2 ccm Stickstoff bei 19° und 713 mm.
II. 0,1456 g Sbst. ergaben 20,5 ccm Stickstoff bei 15,5° u. 711 mm.

$C_{55}H_{60}N_{12}O_{12}$:

Ber.	C 60,11	H 5,55	N 15,56.
Gef.	I 60,54 II 60,47	I 5,25 II 5,19	I 15,57 II 15,61.

Die Analyse ergibt also Werte, die auf eine einfache Formel nicht zu deuten sind; dafs ein Phenylhydrazinsalz eines Phenylhydrazons vorliege, ergab sich folgendermafsen: das Salz wurde in Kalilauge gelöst, was ohne Farbänderung vor sich geht, mit Äther quantitativ extrahiert, der Äther verdampft. Das zurückbleibende Phenylhydrazin wird mit Methylorange und Salzsäure titriert:

I. 0,2280 g Sbst. verbr. 6,98 $^1/_{10}$ n-HCl entspr. 0,0754 g Phenylhydrazin.

II. 0,2169 g Sbst. verbr. 6,26 $^1/_{10}$ n-HCl entspr. 0,0676 g Phenylhydrazin.

Ber.: Auf ein Phenylhydrazin Molekulargewicht

I 327 II 347.

Autoxydation der Laccainsäure in ätzalkalischer Lösung.

0,4 g Laccainsäure werden mit 50 ccm Wasser übergossen und dann 1 g Kaliumhydroxyd zugegeben. Nach Zusatz einiger Tropfen Cobaltnitratlösung leitet man durch die Flüssigkeit einen starken Luftstrom. Dabei geht der violette Ton der Laccainsäure in ziegelrot und dann nach kurzer Zeit in gelbbraun über. Säuert man jetzt mit Essigsäure an, so geht beim Erwärmen der braungelbe Ton der sauren Lösung in gelbrot über, rascher auf Zusatz von schwefliger Säure; diese Lösung zeigt nun beim Alkalischmachen den reinen violetten Ton der Laccainsäure, so dafs sich also dieselbe regenerieren läfst. Leitet man in obige gelbbraune, alkalische Lösung noch weiter Luft ein oder läfst sie stehen, so geht der Ton wieder in rot über und läfst sich dann Laccainsäure nicht mehr regenerieren.

Eine Verfolgung der Oxydation auf titrimetrischem Wege durch H_2O_2 von bekanntem Gehalt läfst sich ausführen, indem eine alkalische Lösung von 0,11 g Laccainsäure bei Gegenwart von Cobalt als Katalysator bei 0° titriert wird; und zwar entsprachen 0,5 ccm Wasserstoffsuperoxyd 1 Mol. H_2O_2 = 1 Atom Sauerstoff auf 1 Mol. Laccainsäure. Bei Zugabe von 1 Mol H_2O_2 wird der violette Ton der Lösung ziegelrot. Bei Zugabe von weiteren $^1/_2$ Mol. schlägt er nach gelbbraun um. Von beiden Stufen läfst sich durch Ansäuern, Kochen mit schwefliger Säure die Laccainsäure regenerieren, jedoch nach dem Farbton der alkalischen Lösung zu urteilen, nicht so vollständig als beim Durchleiten von Luft. Deshalb werden 0,2 g Säure

mittels Luft bis zum gelbbraunen Ton oxydiert; die gebildete Zwischenstufe ist nicht faßbar, daher wird durch Ansäuern und Erwärmen mit schwefliger Säure die Laccainsäure regeneriert, die nach dem Erkalten abfiltriert, durch Umkristallisieren aus Ameisensäure und Kristallform sowie durch die Schwefelsäurefarbe als Laccainsäure identifiziert wird. Oxydiert man die obige Lösung mit weiterem Wasserstoffsuperoxyd, so verschwindet allmählich die regenerierbare Laccainsäure, bis man noch 1—1½ Mol. H_2O_2 zugefügt hat. Es sind also zur gesamten Oxydation 2½ -3 Atome Sauerstoff notwendig.

Bromierung der Calainsäure.

5 g aus Äther kristallisierter Säure werden mit 10 ccm Eisessig und dann mit 5 ccm (15 g) Brom[32]) übergossen; nach kurzer Zeit tritt starke Erwärmung ein, es entweicht massenhaft Bromwasserstoff und die ganze Säure geht in Lösung. Nach mehrstündigem Stehen haben sich in der dicken sirupösen Flüssigkeit eine reichliche Menge Kristallnadeln ausgeschieden; der Versuch, diese Kristalle zu isolieren, glückte nicht, da sie in allen Lösungsmitteln spielend löslich sind und auch beim Abpressen auf Ton allmählich zerfließen. Schließlich gehen auch diese Kristalle wieder in Lösung und nach mehrtägigem Stehen erstarrt dann die Flüssigkeit zu einem Brei von Kristallen; hiebei verdunstet Essigsäure, gleichzeitig wird aber aus der Luft Wasser aufgenommen. Man saugt so gut als möglich ab, wäscht mit wenig Eisessig nach und trocknet die Kristalle über Schwefelsäure und Natronkalk. Die Mutterlaugen liefern beim Stehen noch eine geringe, zweite Kristallausscheidung. Das Rohprodukt besteht unter dem Mikroskop deutlich aus drei verschiedenen Körpern, einem gelben und zwei schwächer gefärbten. Die zwei schwach gefärbten Körper lassen sich durch Behandlung mit Wasser unter Abspaltung von Bromwasserstoff[33]) auf einen reduzieren, während der gelbe

32) In einer geräumigen Kristallisierschale.

33) Man kann die beiden Bromsäuren auch getrennt isolieren, da sie beim Abdunsten der Eisessiglösung nacheinander auskristallisieren. Isoliert man die schwach gefärbten Säuren, so zeigt sich ein Teil derselben als Bromwasserstoffadditionsprodukt von schwacher Farbe; auf Zusatz von Wasser färben sich die Kristalle rotgelb, gehen mit rotgelber Farbe in Lösung; nach einiger Zeit, rascher beim Erwärmen oder bei Zusatz von Lauge, entfärbt sich die Lösung und enthält die Bromsäure II; jetzt läßt sich auch HBr in der Lösung nachweisen. Das Bromwasserstoffadditionsprodukt läßt sich aus Eisessig umkristallisieren; es ist im Gegensatz zur Bromsäure II in Aceton spielend löslich.

Körper durch diese Behandlung sich nicht verändert. Deshalb digeriert man das ganze Rohprodukt zunächst einige Zeit in der Kälte, dann noch auf dem Wasserbade mit nicht zu viel Wasser; dann besteht der hellgelbe Rückstand, welcher nach dem Erkalten abgesaugt wird, nur mehr aus zwei Körpern, der gelben Bromsäure I und der schwach gefärbten Bromsäure II. Zur Trennung wird das vollständig trockne Gemisch der beiden mit kaltem Aceton längere Zeit digeriert, wobei die gelbe Säure I vollständig in Lösung geht, während die Säure II ungelöst bleibt. Man saugt ab, wäscht den Rückstand mehrere Male mit Aceton nach, bis das Filtrat nahezu farblos ist. Durch Abdunsten der Acetonlösung erhält man die gelbe Bromsäure I. (Ausbeute aus 10 g Calainsäure: 5 -6 g Bromsäure I; $3^1/_2$—4 g Bromsäure II.)

Reinigung der Bromsäure I.

Man löst die Bromsäure I, wie sie durch Abdunsten der Acetonlösung erhalten wurde, in siedendem Wasser — für 5 g etwa 150 ccm —, wobei etwa noch beigemengte Bromsäure II ungelöst bleibt; nach dem Abfiltrieren säuert man mit einer reichlichen Menge Salzsäure an; beim Erkalten kristallisiert die Bromsäure in derben mikroskopischen Kristallaggregaten. Da die aus Wasser kristallisierte Säure noch Kristallwasser enthält, sich jedoch beim Trocknen bei höherer Temperatur zu zersetzen scheint, so wurde für die Analyse die Säure in wenig Aceton gelöst und mit warmem Petroläther bis zur Trübung versetzt. Beim Stehen kristallisiert sie in zu Sternchen vereinigten Nädelchen, welche noch Kristallaceton enthalten und über Schwefsäure schliefslich konstant werden.

Die Säure löst sich in Wasser mit etwa Bichromatfarbe, auf Zusatz von Mineralsäuren tritt Aufhellung ein, die Säure kristallisiert wieder aus, sie löst sich in Alkalien mit tiefroter Farbe, ist leicht löslich in Aceton, nahezu unlöslich in Gasolin, Benzol; mit Eisenchlorid gibt sie eine rote Färbung, sie färbt Wolle aus saurem Bade mit rotgelber Farbe an. Sie schmilzt bei 234—235° unter Zersetzung.

Analysen:

I. 0,1748 g Sbst.: CO_2 0,2662, H_2O 0,0399.
II. 0,1527 g Sbst.: CO_2 0,2335, H_2O 0,0340.
III. 0,1585 g Sbst.: AgBr 0,0807.
IV. 0,1861 g Sbst.: AgBr 0,0922.

$C_{13}H_7O_8Br$:

Ber.:	C 41,82	H 1,90	Br 21,43.
Gef.:	I 41,54 II 41,70	I 2,55 II 2,49	I 21,67 II 21,09.

Der zu hohe Wasserstoffgehalt erklärt sich durch die grofse Hygroskopizität der Bromsäure.

Kaliumsalz der Bromsäure I.

0,5 g Bromsäure I werden mit 8 ccm Wasser übergossen, dann soviel 50 proz. Kalilauge zugegeben, dafs alles in Lösung geht; darauf fügt man noch einen kleinen Überschufs hinzu sowie Alkohol bis zur Trübung; dann kristallisiert das Kaliumsalz nach längerem Stehen in schönen sechsseitigen Täfelchen heraus. Man saugt ab, wäscht mit verdünntem, dann mit absolutem Alkohol und schliefslich mit Äther; man kann es durch Lösen in wenig Wasser und Verdünnen mit der gleichen Menge Alkohol umkristallisieren.[34]) Durch Trocknen über P_2O_5 im absoluten Vakuum wird das noch Kristallwasser enthaltende Salz gewichtskonstant, wobei die Farbe der hellroten Kristalle, die einen starken Oberflächenschimmer besitzen, noch tiefbraun nachdunkelt.

Kaliumbest.: 0,1633 g Sbst. Gef.: K_2SO_4 0,1085.

$C_{13}H_3O_8BrK_4$:

Ber.: K 29,79%.
Gef.: 29,83%.

Bromsäure II.

Die rohe Bromsäure II, wie sie bei der Trennung auf dem Filter verbleibt, wird in heifsem Aceton gelöst, das mit etwa 20 proz. Wasser verdünnt ist; man filtriert und verdünnt mit einer reichlichen Menge heifsen Wassers. Beim Erkalten kristallisiert die Bromsäure II in makroskopischen sechsseitigen Prismen. Die derben Kristalle sind von sehr schwach braungelber Farbe, in Wasser sind sie wie in trocknem Aceton fast unlöslich; in Alkalien lösen sie sich mit schwefelgelber Farbe, in konzentrierter Schwefelsäure gehen sie mit intensiv braungelber Farbe in Lösung, beim Erwärmen auf dem

34) Vorsichtshalber in Wasserstoffatmosphäre.

Wasserbade tritt Entwicklung von Kohlenoxyd auf, die gelbe Farbe der Lösung verschwindet; in essigsaurer Lösung scheidet sich mit Phenylhydrazin beim Stehen ein in Sternchen kristallisierendes Phenylhydrazon ab, ebenso mit Semicarbazidchlorhydrat ein Semicarbazon. Mit Eisenchlorid gibt die Säure eine schmutzig rotviolette Farbe. Sie schmilzt bei 208–209°, nachdem bei 201° Sintern eingetreten ist. Die wie oben noch einmal umkristallisierte Säure ist über Schwefelsäure ohne weiteres gewichtskonstant.

Analysen:

I. 0,2287 g Sbst.: CO_2 0,2973, H_2O 0,0578.
II. 0,2318 g Sbst.: CO_2 0,3011, H_2O 0,0570.
III. 0,2260 g Sbst.: CO_2 0,922, H_2O 0,0564.
IV. 0,2230 g Sbst.: AgBr 0,2074.
V. 0,2248 g Sbst.: AgBr 0,2070.

$C_{12}H_{10}Br_2O_6$:

Ber.: C 35,12 H 2,48 Br 39,01.
Gef.: I 35,45 II 35,43 III 35,26 I 2,83 II 2,75 III 2,79. IV 39,58 V 39,23.

Titration (Indikator Phenolphtalein):

I. 0,1362 g Sbst. verbr. 6,91 ccm $^n/_{10}$ $Ba(OH)_2$:
II. 0,1349 g Sbst. verbr. 6,61 ccm $^n/_{10}$ $Ba(OH)_2$:

Ber.: 6,64
Ber.: 6,61 } für 2 Äquivalente.

Es zeigte sich, dafs die zunächst schwach gelbe Lösung nach Zusatz von der Hälfte der berechneten Menge Barytlösung einen ziemlich scharfen Umschlag nach Schwefelgelb aufwies: Umschlag bei Tit. II nach Zugabe von 3,3 $^n/_{10}$ ccm $Ba(OH)_2$.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode in Phenol ergab:

I. 0,2649 g Subst. Beob. $\Delta_G = 0{,}130°$ Molek. gew. 413
II. 0,4241 g Subst. Beob. $\Delta_G = 0{,}211°$ Molek. gew. 418
} 36,97 g Phenol

Molekulargewicht Ber.: 410.

Methylester der Bromsäure II.

1 g Bromsäure II wird mit 12 ccm einer Lösung von Bromwasserstoff in absolutem Methylalkohol versetzt, dann eine Stunde

am Rückflufskühler gekocht, wobei alles in Lösung geht; dann wird der Alkohol über Schwefelsäure und Kalk im Vakuum verdunstet, wobei der Rückstand kristallinisch erstarrt. Um ihn von beigemengter Schmiere zu trennen, wird er mit Essigäther verrieben und abgesaugt. Der nahezu weifse Rückstand wird in siedendem Eisessig gelöst, mit Essigäther verdünnt; dann kristallisiert beim Erkalten der Methylester in farblosen, konzentrisch vereinigten weifsen Nadeln. Beim Absaugen vermeide man möglichst Zutritt von Feuchtigkeit, da sich die Kristalle sonst gelb färben, was auf einer Abspaltung von Bromwasserstoff beruht. Der Körper stellt ein Bromwasserstoffadditionsprodukt des Monomethylesters der Bromsäure II dar; dies läfst sich nachweisen, wenn man denselben mit Wasser verreibt. Dann färbt er sich gelb, verschmiert und wird erst nach längerer Zeit wieder fest; in der wässerigen Lösung erzeugt Silbernitrat dann einen intensiven Niederschlag von Bromsilber. Der Ester ist über Schwefelsäure gewichtskonstant; er schmilzt bei 133—134° unter Gasentwicklung zu einer grünen Flüssigkeit, nachdem schon bei 130° Grünfärbung eingetreten ist.

Analysen:

I. 0,1935 g Sbst.: CO_2 0,2194, H_2O 0,0508.

II. 0,1697 g Sbst.: AgBr 0,1907.

$C_{13}H_{12}Br_2O_6 + HBr$:

Ber.:	C 30,89	H 2,60	Br 47,51.
Gef.:	I 30,92	H 2,93	Br 47,82.

Bromierung der Calainsäure in verdünnter Essigsäure.

2 g Calainsäure werden in 15 ccm 50 proz. Essigsäure gelöst, dann kalt mit 3 ccm Brom versetzt und längere Zeit auf dem Wasserbade stehen gelassen, bis die auftretende Gasentwicklung zu Ende ist; dann wird die Flüssigkeit im Vakuum auf ein kleines Volumen eingedampft; der Rückstand wird mit etwas Eisessig und Brom angerieben; beim völligen Abdunsten über Kalk und Schwefelsäure erstarrt das Ganze zu einem Brei von braunen Kristallen, die ein Perbromid darstellen. Beim Anreiben mit Essigäther geht dasselbe zunächst in Lösung; beim weiteren Verdünnen kristallisiert ein nahezu farbloser Körper heraus, der ein Bromwasserstoff-

additionsprodukt darstellt.[35]) Er wird zur Reinigung in wenig Alkohol gelöst, und mit heifsem Wasser verdünnt, wodurch das Bromwasserstoffsalz zerfällt; beim Erkalten kristallisiert er wieder aus. Die Entstehung des beschriebenen Körpers hängt sehr von den Bedingungen ab. [36]) Er gibt keine Eisenchloridreaktion und schmilzt bei 170—171°.

Analysen:

I. 0,1828 g Sbst.: CO_2 0,1953, H_2O 0,0416.
II. 0,1727 g Sbst.: CO_2 0,1805, H_2O 0,0400.
III. 0,1710 g Sbst.: AgBr 0,2316.

$C_{10}H_9Br_3O_3$:

Ber.:	C 28,79		H 2,18		Br 57,55.
Gef.:	I 29,14	II 28,51	I 2,55	II 2,58	57,64.

Abbau der Bromsäure I.

Tetrabrom-oxy-diketohydrindencarbonsäure.

1 g Bromsäure I wird in 40 ccm siedenden Wassers gelöst, dann läfst man unter kräftigem Umschütteln aus einer Bürette Brom zutropfen, wobei eine sehr heftige Reaktion eintritt und ein Teil des Broms wieder entweicht. Nachdem die Lösung, die zuerst gelbrot war, hellgelb geworden ist und sich zu trüben begonnen hat, läfst man noch etwa zehn Tropfen Brom — immer unter Umschütteln — zufliefsen und filtriert dann heifs durch ein Faltenfilter; auf Zusatz von etwas konzentrierter Salz- oder Bromwasserstoffsäure kristallisiert die Verbindung in netten zu Sphäroiden vereinigten Nädelchen (aus 1 g 0,9—1 g). Die Zugabe von Brom läfst sich nicht genau dossieren, da immer ein Teil wieder entweicht, jedoch leicht bei einiger Übung erkennen und liegt innerhalb ziemlich enger Grenzen, da bei Zugabe von zu wenig Brom gar nichts ausfällt, bei Zugabe eines zu grofsen Überschusses das Reaktionsprodukt weniger rein und in schlechter Ausbeute entsteht. Zur vollständigen Reinigung löst man das Rohprodukt am besten[36]) in

35) Ein andermal liefs sich direkt aus der eingedampften Lösung, ohne Behandlung mit Brom und Eisessig, durch Anreiben mit trockenem Essigäther der gleiche Körper erhalten.

36) Aus siedendem Benzol oder Toluol kristallisiert er dimorph, teils in Nädelchen, teils in derben prismatischen Kristallen; aus Äthergasolin kristallisier er ganz einheitlich.

wenig Äther, verdünnt mit warmem Gasolin bis zur Trübung und filtriert. Nach Zugabe von weiterem Gasolin kristallisiert der Körper in sternförmig gruppierten Nädelchen heraus. Zur Analyse wird er in gleicher Weise nochmals umkristallisiert. Er ist dann vollständig farblos, enthält noch ein Molekül Kristalläther, welchen er im Chloroformbade im Vakuum der Quecksilberpumpe leicht verliert.

Er ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Äther, mäfsig in heifsem Benzol, Toluol, Xylol, schwer in Chloroform. Er löst sich in Wasser mit gelber Farbe, die Lösung wird durch Zusatz von Mineralsäuren entfärbt; die Säure kristallisiert wieder aus. Die wässerige Lösung bläut Congopapier. In Schwefelsäure löst sie sich farblos. Beim Erhitzen im Rohr färbt sie sich dunkel, ohne zu schmelzen, schliefslich bläht sie sich unter Abspaltung von Brom und Bromwasserstoff auf und hinterläfst eine kohlige Masse. Mit Sodalösung gekocht tritt Bromoformgeruch auf, die gelbe Lösung färbt sich tiefrot; mit Ätzkali tritt ebenfalls Bromoformgeruch auf, jedoch wird die Lösung farblos. Eine wässerige Lösung gibt mit Jodkaliumlösung eine starke Jodausscheidung:

Analysen aus verschiedenen Darstellungen:

I. 0,2129 g Sbst.: CO_1 0,1819, H_3O 0,010.
II. 0,2345 g Sbst.: CO_2 0,2004, H_2O 0,0121.
III. 0,2213 g Sbst.: CO_2 0,1913, H_2O 0,0129.
IV. 0,1236 g Sbst.: AgBr 0,1776.
V. 0,2103 g Sbst.: AgBr 0,3030.
VI. 0,2155 g Sbst.: AgBr 0,310.

$C_{10}H_2O_5Br_4$:

Ber.:	C 23,00	H 0,39	Br 61,30.
Gef.:	I 22,77 II 23,32 III 23,57	I 0,59 II 0,65 III 0,57	IV 61,14 V 61,22. VI 61,31.

Kristallätherbest.:

0,2496 g Gewichtsabn. 0,0306 g Ber.: 0,0310 g für Mol. Kristalläther.

Dibrom-phenol-tricarbonsäure.

Das Indonderivat $C_{10}H_2O_5Br_4$ spaltet mit Kalilauge Bromoform ab, die Reaktion verläuft jedoch glatter bei Zusatz von 1 Mol. Hypobromit. Zu diesem Zwecke werden 3 g des Indons — wie sie als

Rohprodukt erhalten werden — in verdünnter Natronlauge gelöst, wobei bereits nach kurzer Zeit Bromoformgeruch auftritt. Dann läfst man unter Umschütteln langsam ein Molekül Brom zutropfen. Nach kurzem Stehen beginnt sich die gelbe Flüssigkeit unter Ausscheidung von Öltröpfchen zu trüben; man vervollständigt die Reaktion durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade, bis die gelbe Farbe der Lösung verschwunden ist. Man säuert nun mit Salzsäure kräftig an, äthert die Lösung mehrere Male aus, nachdem man zuvor vom Bromoform abgegossen hat. Die Ätherlösung wird nach dem Trocknen mit Na-Sulfat verdampft, der Rückstand mit wenig absolutem Äther angerieben und mit Gasolin verdünnt. Jetzt erstarrt das Ganze beim Verdunsten des Lösungsmittels zu einem Brei von Kristallen. Das gelblich weifse Rohprodukt wird zur Reinigung in Äther gelöst, dann mit warmem Gasolin verdünnt; nach längerem Stehen kristallisiert die Substanz in würfelähnlichen Kristallen, die noch Kristalläther enthalten. Diese lösen sich spielend in Wasser, ziemlich leicht in Äther, sind unlöslich in Gasolin. Sie geben in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid eine schwach rotviolette Färbung. Beim Erhitzen im Rohr fängt die Säure an über 220° sich gelb zu färben und schmilzt dann bei 257—258°, nachdem schon bei 250° Braunfärbung und bei 256° Sinterung eingetreten ist; dabei hat sich im kalten Teile des Schmelzrohrs etwas Wasser kondensiert, vermutlich unter Anhydridbildung. Als Phtalsäurederivat mit zwei o-ständigen Carboxylgruppen gibt sich die Substanz auch dadurch zu erkennen, dafs sie beim Schmelzen mit Resorcin und Chlorzink einen gelben Farbstoff liefert, der sich in Ammoniak rosa löst. Zur Analyse wurde die Substanz über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, wobei sie einen Teil ihres Kristalläthers verliert und noch dreiviertel Moleküle enthält; dieselben lassen sich im Vakuum der Quecksilberpumpe bei 100° entfernen.

Analysen:

I. 0,1887 g Sbst.: CO_2 0,2276, H_2O 0,0471.
II. 0,2138 g Sbst.: AgBr 0,1831.

$C_9H_4Br_2O_7 + {}^3/_4(C_4H_{10}O)$:

Ber.:	C 32,77	H 2,63	Br 36,39.
Gef.:	I 32,89	2,79	II 36,44.

Beim Trocknen bei 100° verloren 0,3227 g Sbst.:

0,044 g = 13,6%; ber. 12,5%.

Analyse der ätherfreien Verbindung:

0,2307 g Sbst.: CO_2 0,2418, H_2O 0,0217.

$C_9H_4Br_2O_7$:

Ber.: C 28,13 H 1,04.
Gef.: 28,59 1,05.

I. Titration der ätherhaltigen Säure:

0,1605 g Sbst. verbr. 14,59 ccm $^n/_{10}$ KOH.
Ber.: 14,62 ccm für 4 Äquivalente.

II. Titration der Säure $C_9H_4Br_2O_7$:

0,1278 g Sbst. verbr. 13,39 ccm $^n/_{10}$ KOH.
Ber.: 13,31 ccm für 4 Äquivalente.

Die Säure enthält drei Carboxyle und ein phenolisches Hydroxyl; also wird mit KOH und Phenolphtalein als Indikator in gebromten Carbonsäuren das phenolische Hydroxyl ebenfalls titriert. Auch Dibrom-p-Kresol läfst sich, wie ein Versuch ergab, einbasisch titrieren.

0,425 g Sbst. verbr. 15,73 ccm $^n/_{10}$ KOH.
Ber.: 16,00 $^n/_{10}$ KOH für ein Äquivalent.

Reduktion der Bromsäure I.

0,2 g Bromsäure I wird in Natronlauge gelöst, mit Zinkstaub versetzt und bis zum Sieden erhitzt; hiebei geht der rote Ton der alkalischen Lösung in reines gelb über. Beim Stehen an der Luft regeneriert sich der rote Ton der alkalischen Lösung sehr rasch wieder, deshalb filtriert man vom Zinkstaub ab, gibt zum Filtrat etwas Zinkstaub und säuert bei 0° mit Bromwasserstoff an. Die Lösung wird möglichst unter Vermeidung von Luftzutritt (mit CO_2 überschichten) 2—3 mal mit Essigäther ausgeschüttelt; die Essigätherlösung wird mit Natriumsulfat getrocknet, im Vakuum im CO_2-Strom auf ein kleines Volumen eingedampft; dann wird der Rückstand mit Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt, wobei unter Acetylierung eine deutliche Aufhellung eintritt; schliefslich gieſst man auf Eis, saugt das nach längerem Stehen auskristallisierte Acetylprodukt ab. Zur vollständigen Reinigung für die Analyse löst man in siedendem Eisessig und verdünnt dann mit

Ligroin. Die beim Stehen auskristallisierte Substanz stellt nach dem Absaugen und Trocknen im Exsikkator ein schwach gelbes Pulver dar, das beim Erhitzen im Rohr bei 220–221° schmilzt und sich unter schwacher Zersetzung destillieren läfst.

Analysen:

I. 0,1602 g Sbst.: CO_2 0,2976, H_2O 0,0380.
II. 0,2104 g Sbst.: AgBr 0,0576.
III. 0,1661 g Sbst.: AgBr 0,0454.

$C_{29}H_{17}O_{15}Br$:

Ber.:	C 50,80	H 2,56	Br 11,65.
Gef.:	I 50,67	2,65	I 11,63 II 11,65.

Abbau der Bromsäure II.

Kohlenoxydabspaltung aus der Bromsäure II.

1 g Bromsäure II wird mit 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure übergossen. Bei gelindem Erwärmen geht alles mit braungelber Farbe in Lösung. Erwärmt man auf dem Wasserbade, so setzt bei etwa 80—90° eine Kohlenoxydentwicklung ein, die sich durch andauerndes Erwärmen zu Ende führen läfst; das Ende gibt sich dadurch zu erkennen, dafs der stark gelbe Ton verschwindet und die Lösung — bei reinem Ausgangsmaterial — nahezu farblos wird. Man verdünnt allmählich unter Kühlung mit Wasser, wodurch das Reaktionsprodukt in nahezu reiner Form herausfällt — Ausbeute nahezu quantitativ. — Zur vollständigen Reinigung wird das Rohprodukt in viel siedendem Alkohol gelöst, mit etwa der doppelten Menge Wasser verdünnt; beim Stehen kristallisiert die Säure in farblosen rhombischen Tafeln, teils in Zwillingen ausgebildet. Der gleiche Körper entsteht aus der Bromsäure II durch

Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd.

1 g Bromsäure II wird in verdünnter Natronlauge gelöst, einige Kubikzentimeter Wasserstoffsuperoxyd zugegeben sowie ein Tropfen einer Manganchlorürlösung. Beim gelinden Erwärmen auf dem Wasserbade verschwindet der schwefelgelbe Ton der Lösung allmählich. Sobald dies geschehen ist, säuert man an, wobei das Reaktionsprodukt sofort ausfällt, das wie oben umkristallisiert wird.

Die über Schwefelsäure gewichtskonstante Substanz ist in fast allen Solventien aufserordentlich schwer löslich; im Rohr erhitzt, schmilzt sie unter Zersetzung bei 245–246°, unter gleichzeitiger Abgabe von Bromwasserstoff und schliefslich unter Hinterlassung einer kohligen Masse. Mit Eisenchlorid gibt sie eine intensive Violettfärbung und läfst sich mit Kalilauge und Phenolphtalein einbasisch titrieren.

Analysen:

I. 0,1712 g Sbst.: CO_2 0,2184, H_2O 0,0498.
II. 0,2276 g Sbst.: CO_2 0,2924, H_2O 0,0662.
III. 0,1348 g Sbst.: AgBr 0,1351.
IV. 0,1976 g Sbst.: AgBr 0,1984.

$C_{11}H_{11}Br_2O_{4,5}$:
Ber.: C 35,20 H 2,96 Br 42,64.

$C_{11}H_{10}Br_2O_5$:
Ber.: C 34,56 H 2,63 Br 41,86.

$C_{11}H_{12}Br_2O_4$:
Ber.: C 35,87 H 3,29 Br 43,96.
Gef.: I 34,79 II 34,96 I 3,25 II 3,25 III 42,65 III 42,73.

Titration: 0,1684 g Sbst. verbr. 4,60 ccm $^n/_{10}$ KOH.
Ber.: 4,50 ccm $^n/_{10}$ KOH für ein Äquivalent.

Acetylprodukt des CO-Abspaltungsproduktes.

1 g Substanz wird mit mehreren Kubikzentimetern Essigsäureanhydrid übergossen und dann acht bis zehn Tropfen Schwefelsäure zugegeben. Nach einiger Zeit geht durch schwaches Erwärmen auf dem Wasserbade alles in Lösung. Man kühlt ab, verdünnt langsam — nachdem die jedesmalige Reaktion vorüber ist — mit Wasser bis zur Trübung, nach längerem Stehen auf Eis kristallisiert die Acetylverbindung in haarfeinen, sternförmig gruppierten Nädelchen aus. Zur Reinigung wird das Rohprodukt in heifsem Essigäther gelöst und mit Ligroin bis zur Trübung verdünnt. Der Körper ist über Schwefelsäure gewichtskonstant. Beim Erhitzen im Rohr schmilzt die Substanz zu einem Tropfen, der sich unter Gasentwicklung aufbläht und

schliefslich unter Bromwasserstoffabspaltung verkohlt. Er ist leicht löslich in Eisessig, Essigäther, Alkohol, unlöslich in Benzol und Chloroform, man kann ihn auch aus viel heifsem Wasser umkristallisieren, er löst sich in Bicarbonat nur ganz allmählich und schmilzt bei 165—166°.

Analysen:

I. 0,1712 g Sbst.: CO_2 0,2358, H_2O 0,0524.
II. 0,2139 g Sbst.: AgBr 0,1896.

$C_{13}H_{13}Br_2O_{5,5}$:

Ber.: C 37,41 H 3,14 Br 38,35.

$C_{13}H_{12}Br_2O_6$:

Ber.: C 36,79 H 2,85 Br 37,72.
Gef.: I 37,56 3,42 II 38,60.

Die Molekulargewichtsbestimmung in Phenol ergab:

0,3002 g Sbst.: 25,96 g Phenol, $\Delta_G = 0{,}200°$.

Gef.: Mol. 433.
Ber.: 417.

Erhitzen des CO-Abspaltungsproduktes mit Wasser im Rohr.

0,2 g des CO-Abspaltungsproduktes werden mit mehreren Kubikzentimetern Wasser und einigen Tropfen Bromwasserstoff im Einschlufsrohr 6—8 Stunden auf 150—160° erhitzt. Nach dem Erkalten zeigt das Rohr beim Öffnen einen schwachen Druck sowie Geruch nach gebromtem Phenol. Die klare Flüssigkeit wird auf dem Wasserbade zum Sirup verdampft; beim Stehen im Exsikkator erstarrt dasselbe zu einem Brei von Kristallen, die mit wenig Eisessig angerieben werden. Nach dem Absaugen wurden dieselben in heifsem Eisessig gelöst, dann mit Benzol verdünnt. Beim Erkalten kommt der Körper in schönen, zu sternförmigen Gebilden vereinigten Nädelchen heraus. Er ist in Wasser viel leichter löslich als das Ausgangsmaterial; ist in sodaalkalischer Lösung gegen Permanganat in der Kälte beständig und gibt keine Eisenchloridreaktion mehr. Er schmilzt bei 217—218° unter Zersetzung und Schwarzfärbung.

Analysen:

I. 0,2031 g Sbst.: CO_2 0,1966, H_2O 0,0538.
II. 0,2075 g Sbst.: CO_2 0,2005, H_2O 0,0556.
III. 0,2018 g Sbst.: AgBr 0,3018.

$C_{11}H_{14}O_2Br_4$:

Ber.:	C 26,50		H 2,83	Br 64,22.
Gef.:	I 26,40 II 23,35		I 2,96 II 2,99	III 63,73.

Bromierung der Bromsäure II mit Bromwasser.

1 g der Bromsäure II wird in möglichst wenig siedendem Eisessig gelöst; die Lösung wird mit etwa 100 ccm heifsem Wasser verdünnt, dann gibt man 150 ccm Bromwasser zu, wobei sich die Flüssigkeit trübt. Nach ein- bis zweitägigem Stehen hat sich ein feinpulveriger Niederschlag abgesetzt, der abgesaugt wird. Das Filtrat darf mit Bromwasser keine Trübung mehr geben. Der trockene Niederschlag wird mit ganz trockenem Essigäther angerieben. Hiebei geht er zunächst in Lösung, kristallisiert jedoch sehr rasch wieder heraus. Zur Reinigung wird aus Eisessig umkristallisiert. Wegen der schlechten Ausbeute (etwa nur 0,2 g aus 1 g) wurde zunächst von einer Analyse abgesehen in Anbetracht der Kostbarkeit des Materials. Schmelzpunkt 183—184° unter Zersetzung.

Bromierung der Bromsäure II in Methylalkohol.

1 g Bromsäure II wird mit 5 ccm Methylalkohol übergossen, 1 ccm Brom zugegeben, wobei unter Erwärmung alles in Lösung geht. Dann versetzt man 5 ccm rauchender Bromwasserstoffsäure (1,78). Nach einiger Zeit kristallisiert das Reaktionsprodukt in sternförmigen Nädelchen. Man saugt ab, wäscht mit verdünnter Bromwasserstoffsäure und schliefslich mit wenig Wasser nach. Die Mutterlaugen geben beim Stehen an der Luft eine weitere Kristallausscheidung; da das Reaktionsprodukt ein Bromwasserstoffadditionsprodukt ist, das schon mit Wasser teilweise zerfällt, löst man zur völligen Zersetzung in wenig Kalilauge, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an. Hiebei kommt der Körper manchmal erst schmierig heraus, erstarrt jedoch sehr rasch. Zur Reinigung wird er in Methylalkohol gelöst und etwa mit der doppelten Menge heifsen Wassers verdünnt. Der Körper ist keine Carbonsäure, da er sich nur schwer in Bicarbonat löst. Er schmilzt wie der durch Bromierung der Calainsäure in

50proz. Essigsäure erhaltene bei 170—171° und erweist sich auch in seinen übrigen Eigenschaften vollständig identisch mit ihm. Wir wollen ihn Bromkörper III benennen.

Analyse:

0,1789 g Sbst.: CO_2 0,1876, H_2O 0,0409.

$C_{10}H_9Br_3O_3$:

Ber.:	C 28,79	H 2,18.
Gef.:	28,60	2,56.

Acetylprodukt des Bromkörpers III.

0,2 g des Bromkörpers III werden mit 1—2 ccm Essigsäureanhydrid übergossen und dann ein Tropfen Schwefelsäure zugefügt. Die Masse wird, nachdem alles in Lösung gegangen, auf Eis gegossen, nach längerem Stehen erstarrt sie kristallin. Das Rohprodukt wird abgesaugt, zur völligen Reinigung in Benzol gelöst und mit Ligroin verdünnt. Beim Stehen kristallisiert das Acetylprodukt in derben Kristallen, die bei 139—140° schmelzen, in Bicarbonat unlöslich sind, also keine Carboxylgruppe enthalten. Sie sind über Schwefelsäure getrocknet gewichtskonstant.

Analyse:

0,1350 g Sbst.: AgBr 0,1656.

$C_{10}H_8Br_3O_3(COCH_3)$:

Ber.: 52,26. Gef.: 52,20.

Anhang.

(Nicht abgeschlossene Versuche.)

Methyläther der Laccainsäure.

2 g Laccainsäure werden in 4 g Kaliumcarbonat gelöst, dann 4 ccm Dimethylsulfat allmählich unter Umschütteln zugegeben; dann schüttelt man auf der Schüttelmaschine, bis das Dimethylsulfat verschwunden ist, gibt nochmals 1 g Kaliumcarbonat zu sowie 2 ccm Dimethylsulfat und schüttelt wiederum längere Zeit. Meistens scheidet sich während des Schüttelns ein schwer lösliches Kaliumsalz aus, das durch Zusatz von Kalilauge und schwaches Erwärmen wieder in Lösung gebracht wird. Dann läßt man die alkalische Lösung unter Rühren und Kühlung in 50proz. Salzsäure einlaufen, nutscht den Niederschlag ab und wäscht mit viel kaltem Wasser nach. Zur Reinigung wurde aus viel Amylalkohol umkristallisiert, wobei kugelige Aggregate ohne charakteristische Kristallformen ausfallen. Der Methyläther enthält noch Kristallamylalkohol, der bei 100° im Vakuum der Quecksilberpumpe fortgeht. Die Analysen ergaben Werte, die auf ein Gemisch verschiedener Methylverbindungen hinwiesen.

Der Körper löst sich in H_2SO_4 violetter als Laccainsäure, in Natronlauge kornblumenblau, in Soda mit dem gleichen rotvioletten Ton wie Laccainsäure, verschiedene Fraktionen zeigen in den Schwefelsäurefarben keinen Unterschied.

Analysen:

I. 0,2042 g Sbst.: CO_2 0,4335, H_2O 0,0814.
II. 0,3025 g Sbst.: CO_2 0,6660, H_2O 0,1259.
III. Methoxylbest. nach Zeisel: 0,2172 g Sbst.: AgJ 0,2122.

$C_{20}H_{12}O_8(OCH_3)_2$:

Ber.: C 59,72 H 4,10 Methoxyl 6,33.

$C_{20}H_{13}O_9(OCH_3)_2$:

Ber.: C 58,87 H 3,76 Methoxyl 3,19.
Gef.: I 59,47 II 60,04 I 4,58 II 4,66 III 5,68.

Zinkstaubdestillation der Laccainsäure.

2 g Laccainsäure werden in wenig heifsem Wasser aufgeschlämmt, Natronlauge bis zur Lösung und Bildung des sauren Natriumsalzes zugegeben; dann wird die Flüssigkeit mit 150 g Zinkstaub verrieben, zur Trockne eingedunstet, gepulvert und dann nochmals mit 100 g frischem Zinkstaub vermengt. Die ganze Masse wird in ein Verbrennungsrohr gefüllt und unter Überleiten von Wasserstoff der Zinkstaubdestillation unterworfen. Der Kohlenwasserstoff destilliert teils in die Vorlage, teils setzt er sich im Rohr fest und wird dann mit Alkohol herausgespült. Da sich die Reinigung schwierig und sehr verlustreich gestaltet, wurde zunächst von einer eingehenderen Untersuchung des Kohlenwasserstoffs abgesehen.

Bromierung der Laccainsäure.

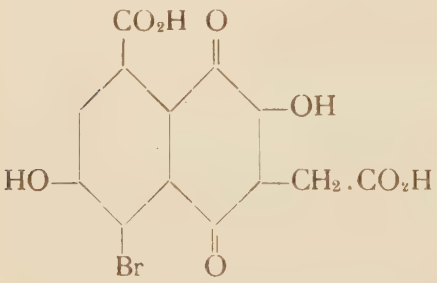
0,2 g Laccainsäure werden als saures Natriumsalz in Wasser gelöst und dann Brom zugegeben. Hiebei scheidet sich ein braungelber Niederschlag aus; derselbe wird im Exsikkator getrocknet und dann mit 50proz. Kalilauge übergossen; hiebei scheidet sich eine geringe Menge eines kristallisierten Kaliumsalzes nach längerem Stehen ab, gleichzeitig tritt Trübung der Flüssigkeit und Bromoformabspaltung ein. Die geringe Ausbeute des Kaliumsalzes dürfte sich vielleicht durch Modifikation der Methoden verbessern lassen. Es löst sich in Wasser mit roter Farbe, auf Zusatz von Mineralsäuren wird die Farbe gelb und eine Säure kristallisiert aus.

Oxydation der Laccainsäure mit N_2O_3.

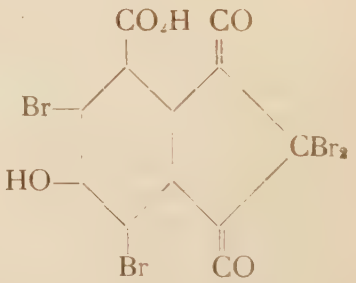
In eine Eisessigsuspension von Laccainsäure leitet man N_2O_3 ein, wobei allmählich alles mit braungelber Farbe in Lösung geht. Läfst man die Eisessiglösung durch langes Stehen allmählich verdunsten, so finden sich im braunen Sirup geringe Mengen farbloser Kristalle.

Kurze Zusammenfassung der Resultate.

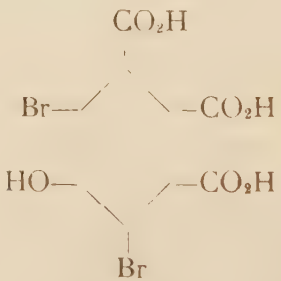
Die Laccainsäure, deren Darstellung aus dem Stocklack von mir ausgearbeitet wurde, besitzt die Zusammensetzung $C_{20}H_{14}O_{10}$ und hat fünf durch Metall ersetzbare Wasserstoffatome. Durch Reduktion liefert sie einen Körper $C_{20}H_{16}O_9$, der durch Reoxydation in den Körper $C_{20}H_{14}O_9$ übergeht. Durch Oxydation mit H_2O_2 in alkalischer Lösung entsteht die Calainsäure $C_{18}H_{14}O_{11}$. Diese liefert mit Brom in Eisessiglösung die Bromsäure I $C_{13}H_7O_6Br$ und die Bromsäure II $C_{12}H_{10}O_6Br_2$. Der Bromsäure I kommt wahrscheinlich die Formulierung I zu. Als Stütze dient der Abbau mit Brom in wässeriger Lösung, welcher eine Tetrabrom-oxy-diketohydrinden-carbonsäure II liefert. Diese spaltet sich mit Brom und Kalilauge in Bromoform und Dibromphenoltricarbonsäure III.



I.



II.



III.

Die Bromsäure II ist eine Ketosäure, aus der sich mit Schwefelsäure Kohlenoxyd abspalten läfst. Sie liefert mit Brom in methylalkoholischer Lösung einen Körper $C_{10}H_9Br_3O_3$, welcher identisch ist mit dem durch Bromierung der Calainsäure in 50 proz. Essigsäure erhaltenen. Eine Formulierung der Bromsäure II sowie ihrer Abbauprodukte zu geben, wäre als noch verfrüht zu betrachten.

Übersicht der erhaltenen Abbauprodukte.

Laccainsäure $C_{20}H_{14}O_{10}$

Reduktion m. Zn u. NH_3

Reduktionsprodukt $C_{20}H_{16}O_9$

Reoxydation

Reoxydationsprodukt $C_{20}H_{14}O_9$

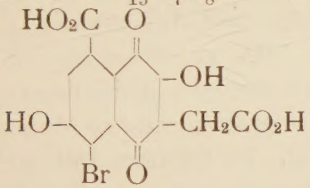
Oxydation mit H_2O_2 in alkalischer Lösung

Calainsäure $C_{18}H_{14}O_{11} = C_{15}H_{11}O_5(CO_2H)_3$.

Bromierung in absol. Eisessig

Bromierung in 50% Essigsäure

Bromsäure I $C_{13}H_7O_8Br$



Bromsäure II $C_{12}H_{10}Br_2O_6$

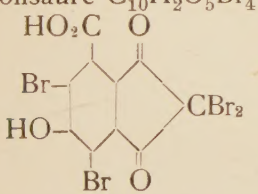
mit Brom in methylalkoholischer Lösung

Bromkörper III $C_{10}H_9Br_3O_3$

mit Brom in wäss. Lösung

CO-Abspaltung mit H_2SO_4

Tetra-brom-oxy-diketohydrinden-carbonsäure $C_{10}H_2O_5Br_4$



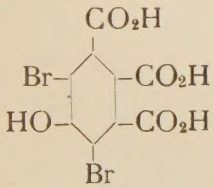
$C_{11}H_{11}Br_2O_{4,5}$ (?)

mit HBr im Rohr

$C_{11}H_{14}Br_4O_2$.

mit Brom u. Kalilauge

Dibrom-phenoltricarbonsäure $C_9H_4Br_2O_7$



Lebenslauf.

Ich, Stephan Goldschmidt, Sohn des Fabrikanten J. Goldschmidt, wurde geboren am 26. März 1889 zu Nürnberg. Nach dreijährigem Volksschulbesuch besuchte ich die humanistischen Gymnasien zu Fürth, Nürnberg und das Theresiengymnasium zu München. In letzterem legte ich das Absolutorium ab. Im Oktober 1907 bezog ich die Universität München zum Studium der Chemie. An dieser Universität legte ich Mai 1909 mein Verbandsexamen ab und vollendete hier auch mein Hochschulstudium.